

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PHOTOCHEMIE DES HALOGÈNES

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri BELLENOT

Ingénieur-Chimiste diplômé de l'École Polytechnique Fédérale de Zurich.

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1924

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL. — FACULTÉ DES SCIENCES

Laboratoire de Chimie physique — Prof. A. BERTHOUD

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PHOTOCHIMIE DES HALOGÈNES

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri BELLENOT

Ingénieur-Chimiste diplômé de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich.

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1924

* 2261

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Berthoud et Jaquerod, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

NEUCHÂTEL, octobre 1924



Le Doyen,

H. RIVIER

Le présent travail a été exécuté dans le Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Neuchâtel. Je tiens à exprimer ici mes plus vifs remerciements et mes sentiments de reconnaissance à M. le professeur Berthoud pour l'intérêt constant qu'il m'a témoigné durant le cours de mon travail ; en signe d'attachement je lui dédie cette thèse.

Décembre 1924.

H. BELLENOT.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555007_0028

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PHOTOCHEMIE DES HALOGÈNES

Action de la lumière sur les réactions du brome ou de l'iode avec l'oxalate de potassium

INTRODUCTION

Le but visé au début de ces recherches était de soumettre à un contrôle expérimental certaines conséquences de l'hypothèse radiochimique de J. Perrin ⁽¹⁾ et de Lewis ⁽²⁾. Dans le mémoire où il a développé cette hypothèse, Perrin a attiré l'attention sur la réaction entre l'iode et l'oxalate de potassium, déjà étudiée par Dhar ⁽³⁾ et qui en raison de son coefficient thermique très élevé, devrait être sensible à des rayons de longueurs d'onde relativement courtes, voisins du rouge. Il nous paraissait intéressant de vérifier cette conséquence de l'hypothèse radiochimique et d'étudier au même point de vue d'autres réactions analogues des halogènes, caractérisées aussi par un coefficient thermique élevé.

Nous n'avons pas tardé à reconnaître que la question est moins simple que nous ne l'avions pensé et que ces réactions, en raison de leur complexité, se prêtent mal aux vérifications que nous avions en vue, mais qu'en revanche, elles présentent un grand intérêt relativement à la cinétique des réactions photochimiques. Nous avons donc donné à nos recherches une autre orientation.

Quelques essais préliminaires ont été effectués sur l'influence de la lumière dans les réactions du brome ou de l'iode avec l'oxalate de potassium, l'acide oxalique, le formiate de sodium et l'acide formique. Leur but était de chercher, parmi ces réactions, celles qui se prêtent le mieux à une étude de l'influence de la lumière et de déterminer les conditions expérimentales les meilleures.

Toutes ces réactions se produisent dans l'obscurité; la lumière n'a qu'une action accélératrice. Il était donc important de choisir les conditions et spécialement une température telles que la réaction thermique soit aussi faible que possible par rapport à la réaction photochimique, sans cependant que celle-ci soit trop lente.

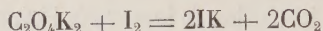
Dans toutes nos mesures la marche des réactions a été suivie par titrages de l'iode ou du brome au moyen du thiosulfate de sodium, avec l'amidon comme indicateur.

⁽¹⁾ A. Ph., [9], **11**, 147 (1919).

⁽²⁾ Soc., **109**, 67 et 796 (1916).

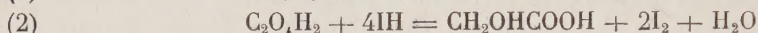
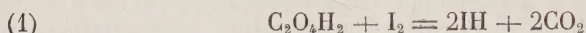
⁽³⁾ Proc. K. Akad. Wetens. Amsterdam, **16**, 1097 (1916) ; A. Ch., [9], **11**, 130 (1919) ; Soc., **123**, 1856 (1923).

La réaction de l'iode sur l'oxalate de potassium qui est représentée par l'équation :

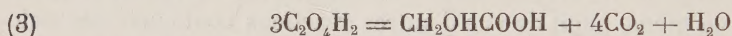


se prête bien à une étude de l'influence de la lumière et comme les recherches de Dhar auxquelles il a été fait allusion sont incomplètes à différents égards, nous en avons fait une étude approfondie.

La réaction de l'iode avec l'acide oxalique est beaucoup plus complexe. L'acide iodhydrique qui prend naissance est réoxydé par l'acide oxalique avec régénération d'iode. Nous n'avons pas cherché quels sont les produits de réduction de cet acide. Claus ⁽¹⁾ a observé que sous l'action de l'hydrogène naissant, il se forme du glyoxal et de l'acide glycolique. Il est vraisemblable qu'avec l'acide iodhydrique, les mêmes produits prennent naissance. Si on suppose que la réduction s'arrête à l'acide glycolique, on a les deux réactions successives :



soit en définitive :



Les deux réactions 1 et 2 sont sensibles à la lumière. L'iode et l'acide iodhydrique sont ainsi des catalyseurs photochimiques de la réaction 3 et on voit aisément que leurs deux concentrations doivent tendre chacune vers une certaine limite. Pour le vérifier, nous avons abandonné à la lumière diffuse et à la température du laboratoire deux solutions d'acide oxalique normales et contenant la même quantité d'iode, l'une sous forme d'acide iodhydrique, l'autre à l'état libre. Les résultats des titrages effectués à différentes dates, sur 5 cm³ de la solution et avec une solution de thio-sulfate 0,01-n, sont donnés dans le tableau I. On voit qu'après huit mois environ les concentrations de l'iode sont devenues sensiblement égales dans les deux solutions.

TABLEAU I

Dates	Solution I	Solution II
14/6-22	4,99	0,00
31/7-22	4,94	2,52
25/9-22	4,80	3,65
6/11-22	4,50	3,96
1/2-23	4,20	4,10

L'action de l'iode oxalique s'étant ainsi révélée très complexe, nous n'en avons pas poursuivi l'étude.

(¹) A., 145, 253 (1868).

La réaction du brome avec l'acide oxalique a été étudiée par Roloff ⁽¹⁾ particulièrement dans l'obscurité. Plutôt que de compléter les recherches de Roloff sur cette réaction, très imparfaites en ce qui concerne l'influence de la lumière, nous avons préféré étudier l'action du brome sur l'oxalate de potassium qui, à certains égards, est plus simple.

Les quelques expériences que nous avons faites avec l'acide formique et le formiate de sodium ont donné des résultats peu encourageants et n'ont pas été poursuivies. L'action du brome sur ces deux substances est si rapide dans l'obscurité, même à 0°, qu'on ne peut songer à étudier son accélération par la lumière. Quant à l'action de l'iode, ainsi qu'on le voit dans les tableaux II et III, elle est très peu photosensible.

TABLEAU II

Solution : $\text{HCOOH} \cdot n$; $\text{IK} 0,5 \cdot n$; $\text{I} 0,05 \cdot n$
Eclairage : Lampe de 1500 bougies distante de 30 cm.
Température : 15°

Réaction à l'obscurité		Réaction à la lumière	
Temps minutes	($a - x$)	Temps minutes	($a - x$)
0	5,01	0	4,88
10	4,91	10	4,81
20	4,86	20	4,74
30	4,81	60	4,58
60	4,69	90	4,47
120	4,57	120	4,41
180	4,48	180	4,22

TABLEAU III

Solution : $\text{HCOOH} \cdot n$; $\text{IH} 0,05 \cdot n$; $\text{I} 0,005 \cdot n$
Eclairage : Lampe de 1500 bougies distante de 30 cm.
Température : 15°

Réaction à l'obscurité		Réaction à la lumière	
Temps minutes	($a - x$)	Temps minutes	($a - x$)
0	5,50	0	5,45
60	5,48	60	5,38
230	5,42	230	5,18
360	5,41	360	5,08
460	5,38	460	5,01

(¹) Z. ph. Ch., 13, 364 (1894).

Remarquons que si on opère en présence de l'oxygène, l'acide iodhydrique qui se forme dans l'action de l'iode sur l'acide formique est oxydé avec régénération d'iode qui agit de nouveau sur l'acide. L'iode joue donc dans cette réaction le rôle de catalyseur photochimique. Le cas est tout à fait analogue à celui de l'oxydation de l'acide phosphoreux en présence d'iode, étudiée par Luther et Plotnikow ⁽¹⁾.

En résumé les deux réactions qui, à la suite de ces recherches préliminaires, ont seules retenu notre attention sont celles du brome et de l'iode avec l'oxalate de potassium.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La figure 1 représente le dispositif utilisé dans toutes nos expériences sur l'action de la lumière. La solution étudiée était contenue dans une cuve parallélépipédique A de 25 mm. d'épaisseur, formée de plaques de verre mastiquées. Cette cuve plongeait dans de l'eau contenue dans un grand bac en verre, chauffé électriquement et muni d'un agitateur B et d'un thermorégulateur C. Les variations de température dans ce thermostat étaient généralement inférieures à 0°,1 et n'ont jamais dépassé 0°,2.

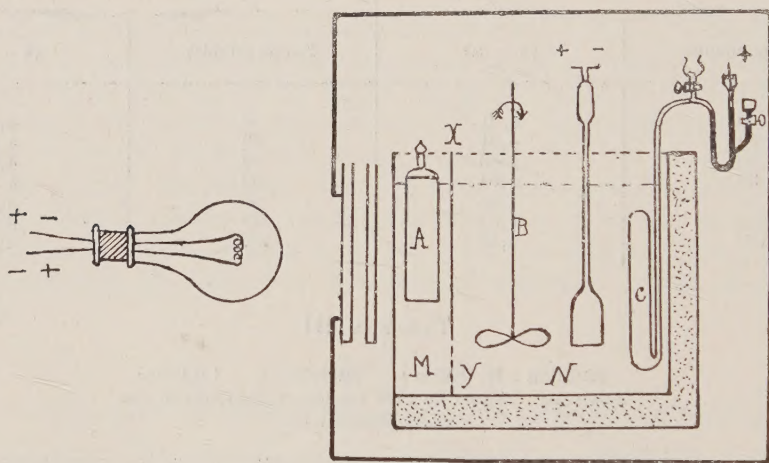


Fig. 1.

Pour les expériences avec le brome, effectuées à 0°, le chauffeur électrique et le thermorégulateur ont été supprimés et le bac partagé en deux compartiments par une cloison XY percée de trous dans sa partie inférieure; le compartiment postérieur N contenait de la glace, l'autre M, où était placée la cuve avec la solution, était rempli d'eau, que l'on faisait constamment circuler d'un compartiment à l'autre, au moyen d'une pompe.

⁽¹⁾ Z. ph. Ch., 61, 524 (1907).

Le thermostat était placé dans une grande caisse à parois noires et munie d'une ouverture devant laquelle se trouvait une lampe Phillip's d'une intensité de 300 bougies dans la plupart des expériences avec l'iode et de 1 500 bougies dans celles avec le brome. Devant l'ouverture pouvaient être placés des filtres pour la lumière, consistant en cuves à faces parallèles distantes de 10 mm. et contenant des liquides colorés.

Les titrages de l'iode ou du brome au moyen du thiosulfate ont été effectués ordinairement sur 10 cm³ de solution, parfois sur 5 cm³ seulement. Le titrage du brome est plus délicat que celui de l'iode. Comme les expériences avec le brome ont été effectuées presque toutes à la température de 0°, les prélèvements ont pu être faits par simple pipetage, sans que l'évaporation du brome fausse beaucoup les résultats. Le contenu de la pipette était versé dans une solution contenant de l'iodure de potassium en excès. Dans le titrage de l'iode libéré, nous avons constaté, dans nos premières mesures, que la coloration bleue de l'amidon, après avoir disparu, reparait peu à peu. Pour terminer le titrage, il faut donc attendre un temps relativement long avant d'ajouter les dernières gouttes de thiosulfate qui font définitivement disparaître la coloration. Quelques essais effectués dans notre laboratoire par M. Béranek ont montré qu'il y a avantage à aciduler la solution à titrer. La coloration disparaît alors beaucoup plus rapidement et le titrage devient plus rapide et plus sûr. Cette question sera prochainement exposée avec plus de détails par M. Béranek.

PREMIÈRE PARTIE

Réaction de l'iode avec l'oxalate de potassium

Ainsi que nous l'avons dit, cette réaction a déjà été étudiée par Dhar, soit dans l'obscurité, soit à la lumière. Cet auteur a constaté que la vitesse de la réaction thermique est proportionnelle à la concentration de l'iode et à celle de l'oxalate et que son coefficient thermique ($k_{t+10} : k_t$), est extrêmement élevé, soit 7,2 entre 25° et 40°, 6,4 entre 40° et 50° et 5,4 entre 50° et 60°.

Dans ses différentes recherches sur la réaction photochimique, Dhar⁽¹⁾ a obtenu des résultats variables et en partie contradictoires. Dans son premier mémoire, il recommande l'emploi de cette réaction en actinométrie, de préférence à celle de Eder, ce qui suppose naturellement que sa vitesse est proportionnelle à l'intensité lumineuse. D'après son second mémoire, la réaction est du premier ordre relativement à l'iode et les constantes calculées dans cette hypothèse sont effectivement très bonnes ce qui ne peut manquer de surprendre, attendu que les expériences ont duré parfois plusieurs jours et ont été faites à la lumière diffuse, dont il est difficile

(1) Loc. cit.

de supposer l'intensité constante. Enfin, dans ses dernières recherches effectuées à la lumière du soleil, sans filtre, Dhar prétend que la vitesse est proportionnelle, non à la concentration de l'iode, mais à sa racine carrée ⁽¹⁾.

Ainsi que nous le verrons, nos expériences n'ont pas confirmé les résultats de Dhar et si nous avons trouvé aussi la proportionnalité de la vitesse et de la racine carrée de la concentration, cette loi ne se vérifie que dans certaines conditions expérimentales qui n'étaient pas réalisées dans les recherches de Dhar. Nous reviendrons à cette question page 7.

ÉTUDE DE LA RÉACTION DANS L'OBSCURITÉ

Avant d'aborder l'étude de la réaction photochimique, nous avons tenu à compléter les observations de Dhar relatives à la réaction obscure et spécialement à déterminer l'influence de l'iodure nécessaire pour dissoudre l'iode et qui prend naissance pendant la réaction. La vitesse étant très faible à la température ordinaire, les mesures ont été faites à 78°. La solution contenue dans des tubes scellés a été chauffée dans de l'alcool en ébullition et l'iode resté libre dans les différents tubes a été titré à des intervalles de temps déterminés.

Trois séries de mesures ont été faites avec des solutions de même teneur en oxalate (n) ainsi qu'en iode ($0,05-n$), et dont les concentrations en iodure étaient les suivantes : $0,0745-n$, $0,1490-n$, $0,2235-n$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV, où k représente le coefficient de vitesse calculé au moyen de la formule des réactions unimoléculaires, applicable ici puisque l'oxalate est en grand excès. La diminution de coefficient k dans le cours d'une réaction doit être attribuée à la formation de l'iodure de potassium.

TABLEAU IV

I			II			III		
Solution : $C_2O_4K_2 \cdot n$; $I.0,05-n$ IK. $0,0745-n$			Solution : $C_2O_4K_2 \cdot n$; $I.0,05-n$ IK. $0,1490-n$			Solution : $C_2O_4K_2 \cdot n$; $I.0,05-n$ IK. $0,2235-n$		
Temps minutes	$(a-x)$	k	Temps minutes	$(a-x)$	k	Temps minutes	$(a-x)$	k
0	5,15		0	5,11		0	5,11	
5	3,15	0,0983	5	4,00	0,0488	10	3,39	0,0352
10	1,96	0,0948	10	3,15	0,0476	20	2,57	0,0334
15	1,22	0,0946	15	2,48	0,0476	30	1,85	0,0327
20	0,76	0,0918	20	1,97	0,0461	40	0,80	0,0313
			30	1,00	0,0446			
Moyenne . . . 0,0949			Moyenne . . . 0,0469			Moyenne . . . 0,0334		

⁽¹⁾ Notre travail était terminé et nous en avons déjà exposé les résultats essentiels à la réunion de la Société suisse de chimie, tenue à Zermatt, le 31 août 1923, pendant la Session de la Société helvétique des Sciences naturelles (voir Actes (1923), p. 127), lorsque le dernier mémoire de DHAR a paru.

On voit que le produit du coefficient de vitesse par la concentration correspondante de l'iodure est sensiblement constant ; la vitesse varie donc en raison inverse de cette concentration.

Une série de mesures a été effectuée dans les mêmes conditions à 65°,95, dans l'alcool méthylique bouillant, avec une solution d'oxalate n , d'iode 0,05- n et 0,2235- n d'iodure. Elle a donné comme valeur du coefficient de la vitesse 0,00493.

Pour un faible intervalle de température, ce coefficient varie approximativement d'après la relation :

$$\log \frac{k_1}{k_2} = A(T_1 - T_2)$$

qui permet de calculer le coefficient thermique à partir des deux valeurs 0,0331 et 0,00493 de la constante à 78° et 65°,95 ; on trouve ainsi

$$\frac{k_t + 10}{k_t} = 4,36$$

qui s'accorde bien avec les nombres obtenus par Dhar.

Nous donnons enfin dans le tableau V le résultat des mesures faites à 40° en vue d'obtenir un coefficient de vitesse que nous aurons à utiliser dans l'étude de la réaction photochimique. Il est à remarquer que ce coefficient $k_{ob.}$ est celui de la formule des réactions unimoléculaires avec log. népériens.

TABLEAU V

Solution : $C_2O_4K_2 \cdot n$; IK . 0,05- n ; I . 0,005 n

Temps minutes	($a - x$)	$k_{ob.}$
0	9,87	
60	9,56	0,00053
180	8,96	0,00054
300	8,43	0,00050
450	7,80	0,00051
620	7,08	0,00057
Moyenne		0,00053

ETUDE DE LA RÉACTION A LA LUMIÈRE

A moins qu'il ne soit fait expressément mention du contraire, nos mesures se rapportent à la température de 40°. Comme l'iodure de potassium a une influence sur la vitesse de la réaction, les mesures ont été effectuées avec des solutions conte-

nant un grand excès de ce sel dont la concentration pouvait ainsi être considérée comme constante pendant la durée de la réaction. Elles contenaient toujours aussi un grand excès d'oxalate.

Influence de la concentration de l'oxalate. — Pour déterminer cette influence, des mesures ont été faites avec trois solutions ayant la même teneur en iodure ($IK. 0,05-n$), ainsi qu'en iode ($I. 0,005$), mais des concentrations différentes pour l'oxalate ($n., 0, 5-n$ ou $0,25-n.$). Les expériences ont été effectuées en lumière blanche et les résultats sont consignés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Solution : $IK. 0,05-n$; $I. 0,005-n$

Eclairage : Lampe de 300 bougies distante de 25 cm.

I. $C_2O_4K_2.n$				II. $C_2O_4K_2.0,5-n$			
Temps minutes	$(a-x)$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_{1/2}$	Temps minutes	$(a-x)$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_{1/2}$
0	9,98			0	10,00		
10	8,46	0,152	0,0502	15	8,86	0,076	0,0248
20	7,02	0,144	0,0518	30	7,74	0,074	0,0258
30	5,65	0,137	0,0546	45	6,64	0,073	0,0273
40	4,38	0,123	0,0568	65	5,24	0,070	0,0288
55	2,66	0,118	0,0616	100	3,06	0,062	0,0308
70	1,18	0,099	0,0738	130	1,46	0,053	0,0309

III. $C_2O_4K_2.0,25-n$			
Temps minutes	$(a-x)$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_{1/2}$
0	10,09		
30	8,87	0,040	0,0132
70	7,37	0,038	0,0131
120	5,61	0,035	0,0139
180	3,66	0,032	0,0151
240	1,97	0,028	0,0170

Les grandeurs désignées par $k_{1/2}$ n'ont pas pour le moment à retenir notre attention ; nous y reviendrons plus tard. Dans les conditions où nous avons opéré, la marche de la réaction ne peut être représentée par une formule simple et on ne peut calculer une constante de vitesse. Pour mettre en évidence l'influence de l'oxalate, nous avons donc déterminé, par une méthode graphique, les temps ($t_{1/4}$, $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$), nécessaires pour que la réaction s'effectue jusqu'au quart, à la moitié ou aux trois quarts.

$[C_2O_4K_2]$	$t^{1/4}$	Rapports	$t^{1/2}$	Rapports	$t^{3/4}$	Rapports
n	16,7		34,7		56,4	
0,5- n	33,0	0,506	68,5	0,510	110,5	0,510
0,25- n	65,0	0,256	135,4	0,256	220,0	0,256

On voit que ces temps varient en raison inverse des concentrations de l'oxalate et que, par conséquent, les vitesses sont proportionnelles à ces concentrations.

Détermination des régions spectrales actives. — Pour cette détermination nous avons utilisé comme filtres pour la lumière, les solutions colorées dont la composition est donnée par Plotnikow ⁽¹⁾. Le tableau VII donne la composition de ces filtres et les intervalles spectraux pour lesquels ils sont transparents.

La solution étudiée contenait l'oxalate à la concentration normale, l'iode 0,025- n et l'iodeure 0,025- n . La lampe de 1500 bougies était distante de 30 cm. de la cuve contenant la solution étudiée.

TABLEAU VII

Filtre	Composition pour 100 cm ³		Intervalle spectral filtré
Rouge	Violet cristallisé 5B	0,01 gr.	718-639 $\mu\mu$
	Chromate de potassium	20 »	
Jaune	Sulfate de nickel	60 »	614-574 »
	Chromate de potassium	15 »	
	Permanganate de potassium	0,037 »	
Vert	Chlorure de cuivre	120 »	540-505 »
	Chromate de potassium	20 »	
Bleu	Vert SF	0,04 »	526-458 »
	Sulfate de cuivre	30 »	
Violet	Violet cristallisé 5B0	0,01 »	478-410 »
	Sulfate de cuivre	30 »	

Il ressort des chiffres, indiqués dans les colonnes 2 et 3 du tableau VIII que tous les rayons lumineux, du violet jusqu'au rouge, sont actifs. L'activité des rayons rouges qui était inattendue est confirmée par les expériences décrites dans la suite.

Une simple comparaison des temps qui figurent dans le tableau VIII ne permet pas de tirer des conclusions précises quant aux activités relatives des différents rayons. En raison du caractère complexe de notre réaction, il faudrait pour obtenir les données nécessaires à ce calcul des recherches étendues et délicates. En vue de nous faire une idée à ce sujet, nous avons déterminé au moyen d'une pile thermo-électrique, les quantités relatives d'énergie qui passent à travers les différents filtres, ainsi que, pour chaque couleur, la fraction de l'énergie incidente qui est absorbée par la solution d'iode.

(1) PLOTNIKOW, Photochemische Versuchstechnik, 56.

Entre la lampe et la pile, on plaçait, outre le filtre ou les filtres, la cuve parallépipédique qui dans une première mesure était remplie d'eau et dans une seconde d'une solution d'iode équivalente à celle avec laquelle ont été faites les mesures de vitesse, mais ne contenant pas d'oxalate. Les résultats, exprimés en unité arbitraire, sont consignés dans le tableau VIII. Dans la 4^e colonne sont indiquées les quantités d'énergie E qui traversent les différents filtres, dans la 5^e les pour cent A de l'énergie incidente absorbée par la solution d'iode, dans la 6^e enfin les produits A.E proportionnels aux quantités d'énergie absorbée.

Ces résultats seront discutés dans la suite.

TABLEAU VIII

Lumière	$t^{1/4}$	$t^{1/2}$	E	A	A.E
Lumière rouge	46	104	36,19	13,65	494
Lumière jaune	77	180	2,97	58,27	173
Lumière verte	36	77	1,37	88,02	120
Lumière bleue	43	84	0,96	100	96
Lumière violette	90	200	1,71		171
Obscurité	275	605	—	—	—

Influence de la concentration de l'iode. — Puisque dans cette réaction, l'iode est la substance photosensible, on devait prévoir une allure de la réaction différente suivant que l'absorption de la lumière par la solution étudiée est faible ou pratiquement totale. Le fait que les rayons bleus fortement absorbés et les rayons rouges qui le sont très peu sont les uns et les autres actifs, nous a permis de réaliser avec la même solution, le cas de faible absorption, en faisant agir la lumière rouge et celui de l'absorption pratiquement totale, en utilisant la lumière bleue. Pour obtenir cette dernière, nous avons utilisé comme filtre, une solution ammoniacale de sulfate de cuivre, contenant par litre 25 grammes de $\text{SO}_4 \text{ Cu. } 5\text{H}_2\text{O}$, et qui ne laisse passer que les rayons bleus et violets. Pour l'éclairage en lumière rouge, nous avons employé comme filtre des solutions d'iode plus ou moins concentrées qui ne sont transparentes qu'aux rayons rouges (et oranges pour les faibles concentrations). Toutes nos mesures ont été faites avec une solution contenant l'oxalate à la concentration normale, l'iodure 0,05- n et l'iode 0,005- n . Nous nous sommes assurés que cette solution, sous une épaisseur de 25 mm. produit une faible absorption des rayons rouges et une absorption pratiquement totale des rayons bleus.

D'après la loi de Grotthus, la vitesse d'une réaction photochimique est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée. Il était donc à prévoir, puisque l'iodure et l'oxalate sont en grand excès et que leurs concentrations peuvent ainsi être considérées comme constantes, que la réaction serait d'ordre zéro en lumière bleue

(absorption totale), et de premier ordre en lumière rouge (faible absorption). La marche de la réaction serait ainsi exprimée par les relations :

$$\text{Absorption totale : } k_0 = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$\text{Faible absorption : } k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

où a représente la quantité initiale d'iode et x la quantité transformée pendant le temps t .

En réalité, l'expérience n'a pas confirmé ces prévisions. Ainsi qu'on le voit dans le tableau IX, le coefficient k_0 , dans les opérations en lumière bleue, va en croissant pendant la réaction et il en est de même de k_1 , dans les expériences en lumière rouge. En lumière bleue, la réaction s'accélère donc à mesure que la concentration diminue. Cela est d'autant plus inattendu qu'on s'attendrait plutôt à un faible ralentissement de la vitesse, soit en raison de la formation de l'iodure, soit parce que l'absorption deviendrait moins complète à mesure que la concentration diminue.

TABLEAU IX

Solution : $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2\text{-}n$; $\text{IK.0,05-}n$; $\text{I.0,005-}n$
Eclairage : Lampe de 300 bougies distante de 25 cm.

A. Lumière rouge Filtre (solution : I. 0,08- n)				B. Lumière bleue Filtre (solution : SO_4Cu ammoniacal)			
Temps minutes	$(a - x)$	k_1	$k_{1/2}$	Temps minutes	$(a - x)$	k_0	$k_{-1/2}$
0	9,96	0,00280	0,0084	0	9,92		
60	8,16	0,00318	0,0086	60	8,45	0,0197	0,0594
120	6,53	0,00350	0,0084	120	6,85	0,0217	0,0624
180	5,13	0,00408	0,0086	180	5,24	0,0237	0,0580
240	3,89						

Les constantes k_1 et k_0 ainsi que $k_{1/2}$ et $k_{-1/2}$ qui figurent dans ce tableau ont été calculées en tenant compte de la réaction obscure qui se superpose à la réaction photochimique. La constante de vitesse de la réaction obscure est indiquée à la page 7.

Comme les écarts relativement aux prévisions fondées sur la loi de Grotthus se manifestent dans le même sens, en lumière rouge et en lumière bleue, nous sommes demandé s'ils ne devaient pas être attribués à la formation, pendant la réaction, d'un catalyseur positif ou à la disparition d'un catalyseur négatif. Pour trancher la question deux séries de mesures ont été effectuées avec deux solutions ayant les concentrations suivantes :

- (1) $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2\text{-}n$ I. 0,01- n IK. 0,05- n
(3) $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_1\text{-}n$ I. 0,005- n IK. 0,055- n .

Dans ces conditions la première solution a à l'origine la même teneur en iode et iodure que la seconde quand la réaction s'y est effectuée jusqu'à la moitié.

Les résultats sont représentés par les courbes I et II de la figure 2. La première correspond à la lumière rouge, la seconde à la lumière bleue. Les petits cercles se rapportent à la première solution et les croix à la seconde. On constate que, soit en lumière rouge, soit en lumière bleue, les courbes relatives aux deux solutions se superposent exactement, ce qui ne serait pas si un catalyseur intervenait.

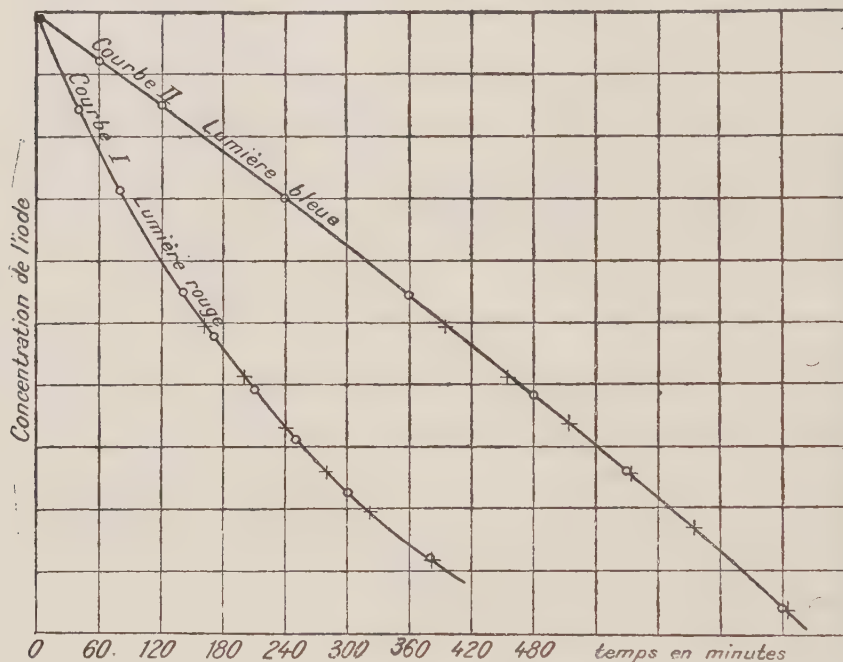


Fig. 2.

Contrairement à ce que la loi de Grotthus laisse prévoir, la réaction n'est donc pas d'ordre zéro dans le cas d'une absorption totale, ni de premier ordre, quand l'absorption est faible. Un examen attentif des résultats a fait constater que sa vitesse est approximativement proportionnelle à la racine carrée de la concentration en lumière rouge et inversement proportionnelle à cette racine en lumière bleue. Pour vérifier s'il en est réellement ainsi, il était nécessaire d'établir les formules exactes.

On sait que la vitesse d'une réaction semimoléculaire est exprimée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2}(a - x)^{1/2}$$

qui donne par intégration :

$$k_{1/2} = \frac{1}{t} \left[a^{1/2} - (a - x)^{1/2} \right]$$

Cependant, dans notre cas, à la réaction photochimique se superpose une réaction thermique qui n'est pas négligeable. D'après le principe de l'additivité des vitesses de ces deux réactions, on obtient comme expression de la vitesse résultante, pour une faible absorption lumineuse :

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2}(a - x)^{1/2} + k_{ob.}(a - x)$$

où $k_{ob.}$ représente la constante de vitesse de la réaction obscure. Cette égalité peut être mise sous la forme :

$$\frac{dx}{k_{1/2}(a - x)^{1/2} + k_{ob.}(a - x)} = dt$$

qui donne par intégration :

$$-\frac{2}{k_{ob.}} \cdot \ln \left[\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} + (a - x)^{1/2} \right] + C = t$$

ou bien en explicitant la constante C :

$$t = \frac{2}{k_{ob.}} \cdot \left[\ln \left(\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} + a^{1/2} \right) - \ln \left(\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} + (a - x)^{1/2} \right) \right]$$

Cette égalité est équivalente à la suivante :

$$e^{\frac{k_{ob.}t}{2}} = \frac{\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} + a^{1/2}}{\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} + (a - x)^{1/2}},$$

d'où on tire :

$$\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} \cdot e^{\frac{k_{ob.}t}{2}} + (a - x)^{1/2} \cdot e^{\frac{k_{ob.}t}{2}} = \frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} + a^{1/2},$$

ou bien :

$$\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} = \frac{a^{1/2} - (a - x)^{1/2} \cdot e^{\frac{k_{ob.}t}{2}}}{e^{\frac{k_{ob.}t}{2}} - 1}$$

La constante $k_{ob.}$ étant connue, cette relation permettrait d'atteindre $k_{1/2}$. Pour simplifier les calculs, développons $e^{\frac{k_{ob.}t}{2}}$ en série de Taylor, en négligeant les termes qui suivent le troisième. On a ainsi :

$$\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} = \frac{a^{1/2} - (a - x)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{ob.}t}{2} + \frac{k_{ob.}^2 t^2}{8} \right)}{\frac{k_{ob.}t}{2} + \frac{k_{ob.}^2 t^2}{8}}$$

ou bien :

$$\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} = \frac{2}{k_{ob.}t} \left[\frac{a^{1/2} - (a-x)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{ob.}t}{2} + \frac{k_{ob.}^2 t^2}{8} \right)}{1 + \frac{k_{ob.}t}{4}} \right].$$

Si on effectue la division des polynomes en négligeant les termes qui contiennent $k_{ob.}t$ au deuxième degré ou à un degré supérieur, ce qui est permis puisque $k_{ob.}t$ est petit par rapport à l'unité, on obtient :

$$\frac{k_{1/2}}{k_{ob.}} = \frac{2}{k_{ob.}t} \left[a^{1/2} \left(1 - \frac{k_{ob.}t}{4} \right) - (a-x)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{ob.}t}{4} \right) \right],$$

ou bien :

$$k_{1/2} = \frac{2}{t} [a^{1/2} - (a-x)^{1/2}] - \frac{a^{1/2} + (a-x)^{1/2}}{2} \cdot k_{ob.}$$

Nous avons, en réalité, calculé $k_{1/2}$ pour les différents intervalles entre deux titrages successifs, et ainsi au lieu de la relation précédente nous avons utilisé la suivante :

$$k_{1/2} = \frac{2}{t_2 - t_1} [(a-x_1)^{1/2} - (a-x_2)^{1/2}] - \frac{(a-x_1)^{1/2} + (a-x_2)^{1/2}}{2} k_{ob.}$$

TABLEAU X

Solution : $C_2O_4K_2-n$; IK . 0,05- n ; I . 0,005- n
Eclairage : Lampe de 300 bougies distante de 25 cm.

Filtre (solution I . 0,04- n)			Filtre (solution I . 0,02- n)		
Temps minutes	($a-x$)	$k_{1/2}$	Temps minutes	($a-x$)	$k_{1/2}$
0	9,87		0	9,92	
45	8,14	0,0112	30	7,84	0,0207
90	6,31	0,0138	60	6,04	0,0214
135	4,75	0,0136	90	4,46	0,0218
180	3,44	0,0133	120	3,12	0,0220
225	2,38	0,0129			
270	1,57	0,0121			
Moyenne.....		0,0129	Moyenne.....		0,0214

Filtre (solution I . 0,01- n)			Filtre (solution I . 0,005- n)		
Temps minutes	($a-x$)	$k_{1/2}$	Temps minutes	($a-x$)	$k_{1/2}$
0	9,87		0	9,90	
20	7,95	0,0306	15	8,05	0,0397
40	6,24	0,0307	30	6,26	0,0432
60	4,75	0,0306	45	4,66	0,0444
80	3,48	0,0303	60	3,25	0,0458
100	2,40	0,0307	80	1,80	0,0458
Moyenne.....		0,0306	Moyenne.....		0,0438

Nous donnons dans les tableaux IX A et X les résultats obtenus en lumière rouge. Toutes ces mesures ont été faites avec des solutions de même concentration et à la même température. La concentration de la solution d'iode employée comme filtre a seule varié ; elle est indiquée en tête de chaque tableau. Nous devons dire qu'en employant ainsi des filtres de concentrations différentes nous poursuivions un but qui ne pouvait en réalité être atteint par ce moyen, ainsi que nous nous en sommes rendu compte dans le cours des recherches.

La constante $k_{ob.}$ qui entre dans le calcul de $k_{1/2}$ a été déterminée comme nous l'avons vu plus haut page 7 ; elle est égale à 0,00053.

On voit que dans chaque série de mesures $k_{1/2}$ reste constant dans la limite des erreurs expérimentales. La réaction en lumière rouge, soit dans le cas d'une faible absorption, est donc semimoléculaire.

Réaction en lumière bleue (absorption totale). — Si la réaction en lumière bleue était simplement d'ordre $-1/2$, sa vitesse serait représentée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2}(a - x)^{-1/2}$$

qui donne par intégration :

$$k_{-1/2} = \frac{2}{3(t_2 - t_1)} \cdot [(a - x_1)^{3/2} - (a - x_2)^{3/2}].$$

Si on tient compte de la réaction thermique unimoléculaire qui se superpose à la réaction photochimique, on a :

$$\frac{dx}{dt} = k_{-1/2}(a - x)^{-1/2} + k_{ob.}(a - x)$$

d'où on tire, par un calcul en tous points semblable à celui qui a été développé pour le cas de la réaction semimoléculaire :

$$k_{-1/2} = \frac{2}{3(t_2 - t_1)} [(a - x_1)^{3/2} - (a - x_2)^{3/2}] - \frac{(a - x_1)^{3/2} + (a - x_2)^{3/2}}{2} \cdot k_{ob.}$$

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux IX B et XI. Toutes les mesures, ici de nouveau, se rapportent à des solutions également concentrées et à la même température. La série de mesures consignée dans le tableau IX B a été faite en employant un seul filtre contenant la solution de sulfate de cuivre ammoniacal. Dans les autres expériences, l'intensité de la lumière bleue était atténuée par un second écran contenant une solution diluée d'iode dont la concentration est donnée en tête de chaque tableau.

On voit que les valeurs de $k_{-1/2}$ restent sensiblement constantes dans le cours d'une réaction. La vitesse est donc bien inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration. Quoique aucun doute ne soit possible à cet égard, les valeurs de $k_{-1/2}$ semblent dans leur ensemble un peu moins constantes que celles de $k_{1/2}$ relatives à la lumière rouge, ce qui ne peut surprendre si l'explication que nous donnons plus loin de l'ordre $-1/2$ est exacte.

TABLEAU XI

Solution : $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ -n ; IK. 0,05-n ; I. 0,005-n
 Eclairage : Lampe de 300 bougies distante de 25 cm.

Filtre (SO_4Cu ammoniacal + solution I. 0,005-n)			Filtre (SO_4Cu ammoniacal + solution I. 0,0025-n)		
Temps minutes	(a — x)	$k_{-1/2}$	Temps minutes	(a — x)	$k_{-1/2}$
0	9,85		0	9,90	
60	9,37	0,0090	60	9,26	0,0173
180	8,41	0,0097	120	8,61	0,0186
300	7,51	0,0092	180	7,94	0,0195
420	6,67	0,0086	240	7,30	0,0183
Moyenne.....		0,0091	Moyenne.....		0,0184

Filtre (SO_4Cu ammoniacal + solution I. 0,00125-n)			Filtre (SO_4Cu ammoniacal + solution I. 0,000625-n)		
Temps minutes	(a — x)	$k_{-1/2}$	Temps minutes	(a — x)	$k_{-1/2}$
0	9,97		0	9,90	
60	9,15	0,0266	60	8,87	0,0373
120	8,27	0,0292	120	7,77	0,0401
180	7,38	0,0303	180	6,62	0,0398
240	6,43	0,0319	270	5,42	0,0412
330	4,94	0,0322	300	4,14	0,0411
420	3,48	0,0286			
Moyenne.....		0,0298	Moyenne.....		0,0399

Réaction en lumière blanche. — D'après les résultats qui précèdent il est clair qu'en opérant dans les mêmes conditions, mais en lumière blanche, la vitesse de la réaction ne doit plus être proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'iode, comme dans les expériences en lumière rouge. C'est ce que nos observations ont confirmé. Ainsi qu'on le voit dans le tableau VI, si on éclaire avec de lumière blanche, $k_{1/2}$ va en croissant et d'autant plus rapidement que la concentration de l'iode est plus faible, ce qui s'explique parfaitement par l'action des rayons fortement absorbés dont l'influence, tant que leur absorption est totale, croît à mesure que la solution devient diluée.

En possession de tels résultats, nous avons été très surpris de voir Dhar prétendre dans son dernier mémoire que la vitesse de la réaction, dans les opérations faites simplement à la lumière du soleil, est proportionnelle à la racine de la concentration de l'iode. En examinant ses chiffres, nous avons constaté qu'il a employé une méthode de calcul défectueuse trop souvent appliquée et qui devrait être tout à fait abandonnée. Dhar a, en effet, calculé ses « constantes » $k_{1/2}$ qui d'ailleurs présentent d'assez grandes variations, non pour les intervalles successifs entre deux titrages, mais en prenant toujours comme point de départ le début de la réaction, ce qui a pour effet de masquer les variations du coefficient de la vitesse. Nous avons donc repris les calculs d'après les données de Dhar, en appliquant la formule :

$$k_{1/2} = \frac{2}{t_2 - t_1} [(a - x_1)^{1/2} - (a - x_2)^{1/2}].$$

On voit dans le tableau XII que les valeurs de $k_{1/2}$ ainsi calculées ne sont pas du tout constantes. M. Dhar a donc simplement été induit en erreur par son procédé de calcul.

TABLEAU XII

Expériences de Dhar
Solution : $C_2O_4K_2 \cdot 0,34-n$; $I \cdot 0,0083-n$; $IK \cdot 0,034-n$
Eclairage : Lumière du soleil

Température 36°				Température 26°			
Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$ [Dhar]	$k_{1/2}$ [Bellenot]	Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$ [Dhar]	$k_{1/2}$ [Bellenot]
0	33,9			0	33,9		
10	22,2	0,222	0,222	14	26,8	0,93	0,93
23	12,2	0,203	0,146	27	21,5	0,89	0,82
32	6,2	0,209	0,225	47	16,8	0,74	0,54
43	0,9	0,227	0,280	67	11,7	0,72	0,68
				84	7,0	0,73	0,76

Influence de la concentration de l'iodure de potassium. — Pour déterminer cette influence, la vitesse de la réaction a été mesurée dans deux solutions de même teneur en oxalate et en iode, mais de concentrations différentes en iodure (0,05- n ou 0,025- n). Les résultats consignés dans le tableau XIII montrent qu'en lumière rouge comme en lumière bleue la vitesse varie en raison inverse de la concentration de l'iodure. Nous retrouvons ici la même loi qu'en milieu obscur.

TABLEAU XIII

Solution : $C_2O_4K_2-n$; $I \cdot 0,004-n$
Eclairage : Lampe de 300 bougies distante de 25 cm.
Lumière rouge
Filtre (Solution : $I \cdot 0,04-n$)

IK . 0,025- n			IK . 0,05- n		
Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$	Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$
0	9,86		0	9,85	
20	8,28	0,0248	40	8,27	0,0116
40	6,84	0,0248	80	0,74	0,0125
60	5,54	0,0249	130	5,04	0,0128
80	4,38	0,0249	180	3,60	0,0129
110	2,90	0,0250	240	2,17	0,0133
			300	1,15	0,0127
Moyenne . .		0,0248	Moyenne . .		0,0128
Rapport :		$\frac{0,0248}{0,0128} = 1,94$			

TABLEAU XIII (suite)

*Lumière bleue*Filtre (Solution SO_4Cu ammoniacal)

IK . 0,025-n			IK . 0,05-n		
Temps minutes	(a — x)	$k_{-1/2}$	Temps minutes	(a — x)	$k_{-1/2}$
0	10,03		0	9,98	
30	8,77	0,114	60	8,58	0,0560
60	7,43	0,114	120	7,14	0,0565
90	5,98	0,116	180	5,70	0,0581
120	4,41	0,113	240	3,90	0,0534
Moyenne . .		0,114	Moyenne . .		0,0560
Rapport :		$\frac{0,114}{0,0560} = 2,03$			

Détermination du coefficient de température. — Les deux séries de mesures effectuées à 40° (l'une avec filtre d'iode 0,08-n, l'autre avec filtre de sulfate de cuivre ammoniacal), et dont les résultats sont donnés dans le tableau IX ont été répétées à 25°, toutes autres conditions égales d'ailleurs.

Les résultats obtenus à 25° sont consignés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Solution : $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ -n ; IK . 0,05-n ; I . 0,005-n

Eclairage : Lampe de 300 bougies distante de 25 cm.

Température 25°

<i>Lumière rouge</i> Filtre (solution : I . 0,08-n)			<i>Lumière bleue</i> Filtre solution : SO_4Cu ammoniacal)		
Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$	Temps minutes	(a — x)	$k_{-1/2}$
0	9,99		0	10,00	
90	9,55	0,00148	120	9,55	0,0109
180	9,12	0,00148	240	9,09	0,0110
270	8,70	0,00148	360	8,63	0,0107
360	8,30	0,00144	480	8,20	0,0098
			600	7,71	0,0109
Moyenne . .		0,00147	Moyenne . .		0,0107

En résumé :

		25°	40°
Lumière rouge :	$k_{1/2}$	0,0147	0,0085
Lumière bleue :	$k_{-1/2}$	0,0107	0,0599

En effectuant le calcul comme dans le cas de la réaction obscure, on trouve comme valeur du coefficient thermique :

Lumière rouge :	3,22	Lumière bleue :	3,15
-----------------	------	-----------------	------

Influence de l'intensité lumineuse. — Pour rendre compte des résultats obtenus jusqu'ici et particulièrement de l'influence tout à fait inattendue de la concentration sur la vitesse de la réaction, aussi bien en lumière rouge qu'en lumière bleue, nous avons imaginé une théorie qui nous a conduits à la conclusion que la vitesse de la réaction doit être proportionnelle, non pas à l'intensité de la lumière, mais à la racine carrée de cette intensité.

Pour vérifier cette conséquence de la théorie, nous avons procédé de la manière suivante :

Entre la lampe et la solution, nous avons placé un grand disque de carton noir qui pouvait être mis en rotation rapide et dans lequel on avait enlevé, pour une première série de mesures, deux secteurs égaux, quatre pour une seconde série et huit pour une troisième, de manière à faire varier l'intensité lumineuse dans les rapports de 1 à 2 et à 4. L'expérience a été faite en lumière rouge et en lumière bleue. Les résultats sont donnés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Solution : $C_2O_4K_2$ -n; 1K. 0,05-n; I. 0,005-n
Eclairage : Lampe de 1500 bougies distante de 50 cm.

Lumière rouge
Filtre : (solution 1. 0,04-n)

2 secteurs			4 secteurs			8 secteurs		
Temps minutes	(a - x)	$k_{1/2}$	Temps minutes	(a - x)	$k_{1/2}$	Temps minutes	(a - x)	$k_{1/2}$
0	9,94		0	9,96		0	9,75	
30	8,95	0,0092	30	8,59	0,0134	30	7,96	0,0185
60	8,03	0,0090	60	7,34	0,0133	60	6,36	0,0185
110	6,63	0,0090	90	6,20	0,0133	90	4,96	0,0185
160	5,35	0,0091	120	5,20	0,0127	140	3,04	0,0182
210	4,25	0,0089	150	4,25	0,0135	190	1,58	0,0185
Moyenne . . . 0,0090			Moyenne . . . 0,0132			Moyenne . . . 0,0184		

TABLEAU XV (suite)

Lumière bleue

Filtre : (solution SO_4Cu ammoniacal)

2 secteurs			4 secteurs			8 secteurs		
Temps minutes	$(a - x)$	$k_{1/2}$	Temps minutes	$(a - x)$	$k_{1/2}$	Temps minutes	$(a - x)$	$k_{1/2}$
0	9,88		0	9,92		0	9,94	
60	9,05	0,0271	60	8,85	0,0394	60	8,52	0,0569
120	8,20	0,0281	120	7,75	0,0401	120	7,05	0,0568
180	7,34	0,0285	180	6,60	0,0411	180	5,52	0,0562
240	6,46	0,0289	240	5,40	0,0417	240	3,82	0,0560
300	5,84	0,0277						
Moyenne . . . 0,0281			Moyenne . . . 0,0407			Moyenne . . . 0,0565		

Le petit tableau XVI permet de se rendre compte que la vitesse de la réaction est bien, conformément aux prévisions, proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

TABLEAU XVI

Nombre des secteurs	Mesures en lumière rouge		Mesures en lumière bleue		Rapports théor.
	$k_{1/2}$	Rapports obs.	$k_{1/2}$	Rapports obs.	
8	0,0184	1,39 } 2,04 1,46 }	0,0565	1,39 } 2,01 1,44 }	1,41 } 2,00 1,41 }
4	0,0132		0,0407		
2	0,0090		0,0281		

La méthode employée pour faire varier l'intensité lumineuse donnant un éclairage intermittent, le succès de ces expériences n'était pas assuré, car il n'était pas exclu que ces intermittences aient une influence sur les résultats. De la concordance entre ces derniers et nos prévisions, on peut conclure que les réactions secondaires auxquelles sont imputables, sans aucun doute, les caractères très particuliers de notre réaction, ont une durée plus longue que l'intervalle entre deux éclairagements successifs produits par la rotation du disque. D'ailleurs, indépendamment de toute hypothèse sur le mécanisme de la réaction, on voit aisément que sa vitesse doit croître si on ralentit le mouvement du disque, ou en d'autres termes, si on augmente dans le même rapport la durée des éclairagements et celle des interruptions. On conçoit que ces variations de la vitesse de la réaction puissent fournir des indications sur la durée des réactions secondaires. Pour les étudier, nous avons placé entre la source lumineuse et la solution étudiée, un disque de carton percé

d'une ouverture égale à un quadrant. Si on le fait tourner très rapidement, les choses se passent comme si l'intensité I_0 de la lumière incidente était constante et la quantité d'iode qui réagit pendant le temps t est donnée par la relation :

$$\Delta I_2 = KI_0^{1/2} \cdot t.$$

Si au lieu de faire tourner le disque rapidement, on lui fait faire un seul tour dans le temps t ou, plus exactement, si on opère de manière que pendant le temps $t/4$ seulement toute l'intensité ($4I_0$) de la source agisse sur la solution, la quantité d'iode transformée devient :

$$\Delta I_2 = K(4I_0)^{1/2} \cdot \frac{t}{4} = \frac{\Delta I_2}{2}.$$

Ainsi, quoique dans les deux cas la quantité d'énergie lumineuse absorbée soit la même, la quantité de matière transformée doit être deux fois plus grande dans le premier que dans le second et on conçoit que si on diminue graduellement la vitesse de rotation du disque, celle de la réaction doit se ralentir et tendre finalement vers la moitié de sa valeur primitive.

Nous avons ainsi effectué une série d'expériences d'une durée de 10 minutes chacune, en donnant au disque des vitesses de rotation différentes. Pour réaliser subitement les longues interruptions de l'éclairage (15 secondes et plus), nous avons supprimé le disque et placé devant l'ouverture de la chambre noire un volet qui était alternativement ouvert ou fermé de manière que la durée de chaque interruption soit le triple de celle de l'éclairement. Les opérations ont été effectuées avec la lumière blanche et avec une solution contenant l'oxalate normal, l'iode 0,005- n et l'iodeure 0,05- n .

Les résultats sont consignés dans le tableau XVII. Les chiffres de la deuxième et de la dernière colonne expriment les vitesses de la réaction photochimique, $\frac{\Delta x}{\Delta t}$, rapportées à la minute comme unité de temps, correction faite pour la réaction obscure. Le premier nombre a été obtenu en divisant par 2 la quantité d'iode transformée en 10 minutes sous l'action de l'intensité totale de la lampe.

TABLEAU XVII

Interruption en secondes	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Interruption en secondes	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0,000	0,104	1,83	0,071
0,022	0,104	15	0,066
0,080	0,103	75	0,062
0,166	0,098	180	0,060
0,197	0,091	450	0,060
0,300	0,082		

On voit que la vitesse de la réaction décroît quand la durée des interruptions augmente à partir de 0,2 seconde environ. Il est toutefois surprenant que pour un

éclairage continu de 2,5 minutes, suivi d'une interruption trois fois plus longue, la vitesse ne descende pas jusqu'à la valeur théorique 0,52. Il convient d'observer qu'un premier titrage effectué immédiatement après l'éclairage a donné 0,52. Le nombre 0,60 qui figure dans le tableau correspond au titrage fait après interruption de l'éclairage pendant 7,5 minutes.

DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

La plupart des notations employées dans la suite sont suffisamment claires. Il suffira d'indiquer la signification des suivantes :

I_0 Intensité de la lumière incidente.

$[I_t]$ Concentration de l'iode titrable soit $[I_2] + [I_3'] + [I_3K]$.

$[IK_t]$ Concentration totale de l'iodure de potassium, soit $[I'] + [IK]$.

$[C_2O_4K_2]$ Concentration totale de l'oxalate, dissocié ou non.

Réaction thermique. — D'après les observations de Dhar et les nôtres, la vitesse de l'action de l'iode sur l'oxalate dans l'obscurité est exprimée par la relation :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = k_1 \frac{[C_2O_4K_2][I_t]}{[IK_t]}.$$

Dans une solution d'iode et d'iodure, l'équilibre entre les molécules I_2 et les ions I' et I_3' est soumis à la condition :

$$\frac{[I_2][I']}{[I_3']} = K$$

qu'il est préférable de transformer, pour les applications que nous avons à en faire soit à la réaction thermique, soit à la réaction photochimique.

Si la concentration des ions K^+ reste constante, condition réalisée pendant chacune de nos séries de mesures, il y a proportionnalité entre les concentrations $[I']$ et $[IK]$, de même qu'entre $[I_3']$ et $[I_3K]$. Il en résulte que l'équilibre doit aussi satisfaire à la relation :

$$(1) \quad \frac{[I_2][IK_t]}{[I_3'] + [I_3K]} = K.$$

Il est à remarquer que c'est en réalité cette relation qui a été vérifiée expérimentalement et qu'elle reste valable même pour des concentrations variables d'ions K^+ , d'où l'on peut conclure, qu'au point de vue de leur aptitude à se combiner aux molécules I_2 , les molécules IK et les ions I' sont à peu près équivalents. Dans les conditions où nous avons opéré, soit en présence d'un excès de IK , la concentration $[I_2]$ est très faible par rapport à $[I_3'] + [I_3K]$. Cette dernière somme représente donc la presque totalité de l'iode titrable et par conséquent, la relation précédente peut être mise sous la forme :

$$(2) \quad \frac{[I_2][IK_t]}{[I_t]} = K.$$

On voit, d'après cette relation, que la fraction de l'iode titrable qui est à l'état de molécules I_2 varie en raison inverse de la concentration de l'iodure. L'influence retardatrice de l'iodure sur la vitesse de la réaction s'explique donc si on admet que les ions I_3^- et les molécules I_3K sont inactifs et que seules les molécules I_2 réagissent directement.

D'après les mesures de Fedotieff (1), la constante d'équilibre K des relations (1) ou (2) est égale à 0,00132 à 25° et à 0,00175 à 40°, ce qui correspond à un accroissement de 33 % pour une élévation de température de 15°, et de 21 % environ pour 10°. Dans une solution donnée, contenant IK en excès, le rapport $[I_2] : [I]$ varie avec la température proportionnellement à la constante K . L'accélération thermique de la réaction est due partiellement à cet accroissement de la concentration de l'iode moléculaire, quand la température s'élève. Si cette concentration était constante, les coefficients thermiques très élevés (7,2; 6,1 et 5,4), trouvés par Dhar, se réduiraient à 6,0 entre 25° et 40°, 5,0 entre 40° et 50° et 4,5 entre 50° et 60°. La valeur 4,86 que nous avons trouvée pour l'intervalle entre 65°,95° et 78° se réduirait à 4,00.

2. Réaction photochimique. — Les résultats de nos mesures relatives à l'influence de l'intensité lumineuse et des concentrations de l'iode, de l'iodure et de l'oxalate sur la vitesse de la réaction photochimique, sont exprimés, dans le cas d'une faible absorption lumineuse (lumière rouge), par la relation :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{I_0^{1/2} [I_t]^{1/2} [C_2O_4K_2]}{[IK_t]}$$

et quand l'absorption est totale par :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = k_{-1/2} \cdot \frac{I_0^{1/2} [C_2O_4K_2]}{[IK_t] [I_t]^{1/2}}$$

Nous avons là un des premiers exemples connus, et le seul qui ait été bien étudié jusqu'ici, d'une réaction photochimique dont la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de la substance photosensible. En outre, si on connaît des phénomènes photochimiques qui ne suivent pas la loi de Grotthus, on n'avait jamais, à notre connaissance, rencontré de cas où la vitesse varie proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Une variation de la vitesse en raison inverse de la racine de la concentration de la substance sensible est aussi quelque chose de complètement nouveau. En raison de ces caractères particuliers et exceptionnels, la réaction de l'iode et de l'oxalate présente un grand intérêt, car il est possible d'en déduire certaines conclusions relatives à la photochimie des halogènes.

Avant de passer à l'étude du mécanisme de cette réaction, une observation doit être faite relativement à l'oxalate. Comme la dissociation de ce sel augmente avec la dilution, la vitesse de la réaction, si les ions étaient seuls actifs, croîtrait

(1) FEDOTIEFF, Z. an. Ch., 69, 91 (1911).

moins rapidement que la concentration de l'oxalate. En réalité c'est ce qui semble avoir lieu (Tableau VI). Cependant l'écart à la loi de proportionnalité ne dépasse guère les erreurs expérimentales. Il n'est que de 3 % quand la concentration de l'oxalate varie de $0,25n$ à n , tandis que le degré de dissociation croît de 10 % environ. Il y a donc lieu d'admettre que les molécules neutres d'oxalate ainsi que les anions réagissent avec l'iode, à la lumière comme dans l'obscurité. Nous verrons qu'une conclusion analogue s'applique à l'action du brome.

Essai sur le mécanisme de la réaction. — On peut évidemment conclure des résultats obtenus que l'action de l'iode sur l'oxalate ne suit pas la règle de l'équivalent photochimique d'Einstein. On admet généralement, en pareil cas, que la réaction se fait en deux phases, une première, seule photochimique, dans laquelle les molécules qui absorbent de la lumière sont modifiées et rendues actives; une seconde, consistant en réactions secondaires purement thermiques entre les molécules actives et les autres molécules. Comme produit primaire actif, on peut concevoir, dans notre cas, des molécules d'iode qui par absorption d'un quantum d'énergie auraient passé dans un état de Bohr. On peut aussi admettre que la lumière a pour effet de décomposer directement ou indirectement les molécules d'iode et que ce sont les atomes libres qui représentent l'iode actif. Nos résultats apportent un sérieux appui à cette dernière conception. Nous ne voyons pas comment on pourrait dans la première hypothèse rendre compte de l'accroissement de la vitesse de la réaction suivant la racine carrée de l'intensité lumineuse et de la concentration de l'iode, tandis que la supposition d'une dissociation des molécules permet une explication facile.

Considérons d'abord le cas où la solution ne produit qu'une faible absorption (lumière rouge).

Ainsi que nous le verrons dans la suite, il y a lieu d'admettre que la lumière ne rend actives que les molécules I_2 à l'exclusion des molécules I_3K et des ions I_3^- . Le calcul de l'énergie absorbée par ces molécules I_2 est très simple lorsque l'absorption est faible, nous croyons cependant préférable de donner d'emblée la solution générale qui nous sera nécessaire pour traiter le cas où l'absorption est pratiquement totale.

Représentons par i_1 le coefficient d'absorption de l'iode titrable, par i_2 celui de l'iode moléculaire I_2 , par d l'épaisseur de la cuve, par S la surface de la solution qui reçoit la lumière et par I_x l'intensité de celle-ci, après qu'elle a traversé une couche de la solution d'épaisseur x (voir fig. 3).

La quantité dA_1 de lumière absorbée dans la couche de liquide comprise entre x et $x + dx$ est donnée par la relation :

$$dA_1 = i_1 S \cdot I_x [I_1] dx.$$

L'absorption produite dans cette même couche par les molécules I_2 est égale à

$$dA_2 = i_2 S I_x [I_2] dx,$$

soit par unité de volume :

$$(3) \quad \frac{dA_2}{dV} = i_2 I_x [I_2].$$

D'après les lois de Lambert et de Beer, on a :

$$I_x = I_0 \cdot e^{-i_i [I_i] x}.$$

Si dans (3), on remplace I_x par cette valeur, on obtient :

$$(4) \quad \frac{dA_2}{dV} = i_2 [I_2] I_0 e^{-i_i [I_i] x}$$

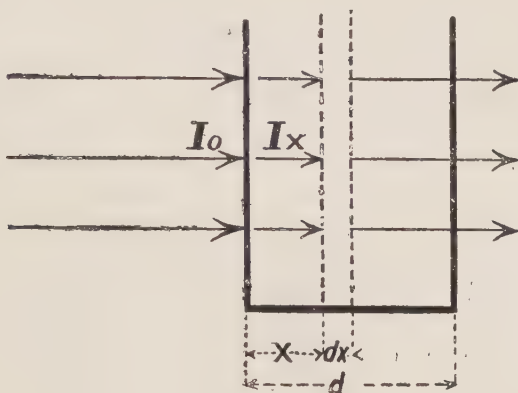


Fig. 3.

Dans le cas d'une faible absorption, le facteur $e^{-i_i [I_i] x}$ est voisin de l'unité pour toutes les valeurs de x comprises entre zéro et d et l'absorption par les molécules d'iode est pour chaque centimètre cube de la solution égale à

$$\frac{dA_2}{dV} = i_2 I_0 [I_2].$$

Cela posé, admettons que les molécules d'iode sont dissociées par la lumière qu'elles absorbent. D'après la loi de Grotthus, la vitesse de cette décomposition est égale à :

$$\frac{d[I_i]}{dt} = k_1 i_2 I_0 [I_2].$$

Les atomes d'iode réagissent avec les molécules ou les ions de l'oxalate et d'autre part, ils doivent se recombiner entre eux en reformant les molécules. On peut ainsi concevoir un état stationnaire déterminé par la relation :

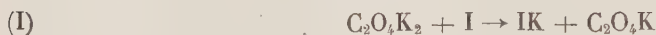
$$(5) \quad k_1 i_2 I_0 [I_2] = k_2 [I]^2 + k_3 [I]^n [C_2O_4 K_2].$$

Pour rendre compte des faits, il est nécessaire d'admettre qu'au point de vue de la disparition de l'iode atomique, le second terme du deuxième membre est négligeable par rapport au premier. L'égalité (5) deviendrait alors :

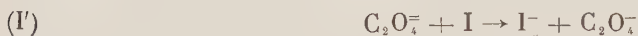
$$k_1 i_2 I_0 [I_2] = k_2 [I]^2.$$

Cette supposition paraît au premier abord inadmissible, car elle semble avoir pour conséquence une vitesse de la réaction très inférieure à la valeur théorique, calculée d'après l'hypothèse d'Einstein, tandis qu'en réalité, elle est supérieure, ainsi que nous le verrons dans la suite.

On peut lever cette contradiction apparente et rendre compte du rendement élevé de l'action de la lumière en supposant des chaînes de réaction analogues à celles que Nernst ⁽¹⁾ a imaginées pour expliquer le fort rendement de la lumière dans son action sur un mélange de chlore et d'hydrogène. Pour rendre compte des faits, on peut admettre que les atomes d'iode réagissent avec les molécules ou les ions de l'oxalate, d'après les équations :



ou



Les molécules C_2O_4K et les ions $C_2O_4^-$ sont évidemment très instables. Il est donc vraisemblable qu'ils réagissent très rapidement avec les molécules d'iode en régénérant l'iode atomique. On aurait donc, sans faire de distinction entre les molécules neutres et les ions :



On doit aussi envisager la possibilité des deux réactions suivantes :



En appliquant la loi d'action de masse à toutes ces réactions on trouve que l'état stationnaire qui ne tarde pas à s'établir quand la lumière agit, doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

$$k_1 i_2 I_0 [I_2] = k_2 [I]^2 + k_3 [I] [C_2O_4K_2] + k_6 [C_2O_4K] [I] - k_4 [C_2O_4K] [I_2]$$

et

$$k_3 [I] [C_2O_4K_2] = k_4 [C_2O_4K] [I_2] + k_5 [C_2O_4K]^2 + k_6 [C_2O_4K] [I]$$

d'où on tire en additionnant :

$$k_1 i_2 I_0 [I_2] = k_2 [I]^2 + k_5 [C_2O_4K]^2 + 2k_6 [C_2O_4K] [I].$$

⁽¹⁾ Z. El. Ch., **24**, 335 (1918). Voir aussi A. BERTHOUD, Helv., **7**, 324.

Si le second terme du deuxième membre était prépondérant, la vitesse de la réaction serait proportionnelle à la concentration de l'iode élevée à la puissance $3/2$ et indépendante de celle de l'oxalate. Si les deux premiers étaient négligeables par rapport au dernier, elle serait proportionnelle à la concentration de l'iode ou à la racine de celle de l'oxalate. Pour rendre compte des faits observés il faut admettre que les deux derniers termes sont négligeables relativement au premier. L'égalité précédente se réduit donc à :

$$(6) \quad k_1 i_2 I_0 [I_2] = k_2 [I]^2.$$

D'autre part, la vitesse de disparition de l'iode titrable serait déterminée par celle des deux réactions (1) et (2) et donnée par la relation :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = 2k_3 [I] [C_2O_4K_2] = 2k_4 [C_2O_4K] [I_2].$$

Si on remplace dans cette égalité $[I]$ par sa valeur déduite de l'équation (6), on obtient :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = 2k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1 i_2}{k_2}} \cdot I_0^{1/2} [I_2]^{1/2}.$$

Or, il résulte de la condition d'équilibre (2) qu'en présence d'une quantité constante d'iodure de potassium I_2 est proportionnel à $[I]$. De l'équation précédente se déduit donc la suivante :

$$(7) \quad -\frac{dI_t}{dt} = k'_{1/2} \cdot I_0^{1/2} [I_t]^{1/2}.$$

Cette relation correspond bien aux faits expérimentaux. Il n'est pas sans intérêt de rappeler que c'est la théorie explicative que nous venons d'exposer qui a fait prévoir que la vitesse de réaction est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse, avant que les mesures eussent été effectuées. Il faut remarquer que cette loi ne pouvait se déduire simplement du fait que la vitesse est proportionnelle à la racine de la concentration de l'iode. C'est ainsi, par exemple, que la vitesse d'hydrolyse de l'acide chloroplatinique, étudiée par Boll (1) est proportionnelle d'une part au carré de la concentration et d'autre part à la première puissance de l'intensité lumineuse.

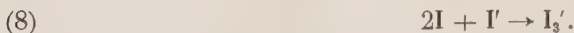
Dans ce qui précède, nous avons supposé la concentration de l'iodure constante. Si, comme nous l'avons admis, les molécules I_2 sont seules décomposées par la lumière, on s'attendrait, puisque leur concentration est inversement proportionnelle à celle de l'iodure, que la vitesse de la réaction varie non en raison inverse de cette concentration, ainsi que l'expérience l'a montré, mais en raison inverse de sa racine carrée. Une explication n'est toutefois pas impossible.

Il a été admis que les atomes d'iode disparaissent en se recombinaient entre eux d'après l'équation :



(1) C. R., 156, 138, 313, 691 (1913), 157, 115 (1913).

Mais on conçoit qu'ils doivent aussi pouvoir s'unir aux ions I' (et vraisemblablement aux molécules IK), suivant l'équation :



Si on admet que cette réaction est très rapide par rapport à la précédente, la relation (6) devient :

$$(9) \quad k_1 i_2 I_0 [I_2] = k_2' [I]^2 [I'].$$

Un calcul tout à fait analogue à celui qui a conduit à la relation (7), donne alors :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = 2k_3 \sqrt{\frac{k_1 i_2}{k_2'}} \cdot \frac{I_0^{1/2} [I_2]^{1/2}}{[I']^{1/2}}.$$

Dans nos expériences sur l'influence de l'iodure, l'oxalate était en grand excès et la concentration des ions K constante. Dans ces conditions, ainsi que nous l'avons déjà vu, il y a proportionnalité entre $[I']$ et la concentration totale de l'iodure et, par conséquent, on peut, dans l'équation précédente et sans changer sa forme, remplacer $[I']$ par $[IK_t]$. Si, en outre, on remplace $[I_2]$ par sa valeur déduite de la relation de (2), on obtient, en simplifiant le facteur de proportionnalité, la relation :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = k_{1/2} \cdot \frac{I_0^{1/2} [I_t]^{1/2}}{[IK_t]}.$$

qui représente les faits observés dans le cas d'une faible absorption.

Pour expliquer que la vitesse de la réaction varie, quand l'absorption est complète, en raison inverse de la racine carrée de la concentration de l'iode, il suffit d'admettre que la réaction est localisée dans la partie de la solution où se fait l'absorption. Si on double la concentration, ce volume de la solution diminue de moitié, tandis que la vitesse moyenne de la réaction dans chaque cm^3 de ce volume n'est multipliée que par $\sqrt{2}$. Il en résulte qu'en définitive, la quantité totale de matière transformée devient $\sqrt{2}$ fois plus faible.

Un calcul rigoureux ne présente d'ailleurs pas de difficulté.

Nous avons admis, en traitant le cas d'une faible absorption, que la vitesse de formation de l'iode atomique est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée par les molécules I_2 et que sa disparition se fait d'après la relation (8). D'après l'équation (4), sa concentration, dans une tranche de la solution comprise entre x et $x + dx$ est donc, si on suppose la diffusion négligeable, déterminée par l'égalité :

$$k_1 \frac{dA_2}{dt} = k_1 i_2 [I_0] [I_2] e^{-i_1 [I_1] x} = k_2 [I]^2 [I'],$$

d'où on tire, en simplifiant le facteur de proportionnalité :

$$[I] = k' \frac{I_0^{1/2} \cdot [I_2]^{1/2} \cdot e^{-1/2 i_1 [I_1] x}}{[I']^{1/2}}.$$

Pour simplifier les formules, faisons momentanément abstraction de la concentration de l'oxalate que nous supposons constante. La quantité de matière transformée par unité de temps dans la tranche considérée, comprise entre x et $x + dx$, est proportionnelle à $[I]$ et elle est ainsi représentée par l'expression :

$$k' \frac{S \cdot I_0^{1/2} \cdot [I_2]^{1/2}}{[I']^{1/2}} \cdot e^{-1/2 i_i [I_i] x} dx.$$

Si on représente par x_1 l'épaisseur de la couche dans laquelle se fait l'absorption complète, la quantité totale d'iode transformée dans l'unité de temps, dans tout le volume de la solution est donnée par l'intégrale :

$$\int_0^{x_1} k' \frac{S \cdot I_0^{1/2} [I_2]^{1/2}}{[I']^{1/2}} e^{-1/2 i_i [I_i] x} dx = k' \frac{S \cdot I_0^{1/2} [I_2]^{1/2}}{[I']^{1/2} [I_i]} [e^{-1/2 i_i [I_i] 0} - e^{-1/2 i_i [I_i] x_1}].$$

On sait que le terme $e^{-i_i [I_i] x_1}$ représente la fraction de l'énergie lumineuse incidente qui atteint la profondeur x_1 . Puisque à cette profondeur, l'absorption est totale, le facteur entre crochets est égal à l'unité et l'expression précédente se réduit à :

$$k' \frac{S \cdot I_0^{1/2} [I_2]^{1/2}}{[I']^{1/2} [I_i]}.$$

La vitesse moyenne de la réaction par centimètre cube de la solution dont le volume est V , devient :

$$-\frac{d[I_i]}{dt} = k' \frac{S \cdot I_0^{1/2} [I_2]^{1/2}}{V [I']^{1/2} [I_i]} = k' \frac{I_0^{1/2} [I_2]^{1/2}}{d [I']^{1/2} [I_i]}.$$

Si, comme dans le cas d'une faible absorption on remplace $[I_2]$ par sa valeur tirée de la relation (2), et si on réintroduit la concentration de l'oxalate, on obtient enfin :

$$-\frac{d[I_i]}{dt} = k_{-1/2} \frac{I_0^{1/2}}{[IK_i] [I_i]^{1/2}} \cdot [C_2O_4K_2].$$

Cette relation correspond exactement aux résultats trouvés expérimentalement.

On conçoit que si l'interprétation que nous venons de donner est exacte, une agitation de la solution, en produisant une répartition uniforme de l'iode atomique dans tout le volume de la solution, doit accélérer la réaction et la rendre d'ordre zéro. Nous avons effectivement observé une accélération produite par l'agitation, mais ne sommes pas parvenus à obtenir l'ordre zéro. Il faudrait pour cela une agitation très énergique, mais dans ces conditions les mesures précises deviennent difficiles, sinon impossibles, car la surface du liquide cesse d'être horizontale et la quantité de lumière qui pénètre dans la solution n'est plus proportionnelle à son volume.

D'après ce qui précède, il n'y a donc aucune raison de penser que le mécanisme de la réaction en lumière bleue n'est pas le même qu'en lumière rouge.

Coefficient thermique. — Il convient d'observer que les valeurs très élevées trouvées pour le coefficient thermique tiennent, pour une part, à ce que les molécules I_2 sont seules actives et que leur concentration s'accroît avec la température. Ainsi que nous l'avons vu, cette augmentation est d'environ 24 % pour une élévation de température de 10° . Puisque la vitesse de la réaction photochimique varie suivant la racine carrée de la concentration de l'iode moléculaire, les valeurs qu'aurait le coefficient thermique si cette concentration était constante s'obtiennent en divisant les nombres donnés plus haut par $\sqrt{1,21}$, soit par 1,10. On trouve ainsi :

Lumière rouge : 2,93. Lumière bleue : 2,86.

Ces nombres sont pratiquement égaux. Ils contredisent l'opinion de Plotnikow suivant laquelle le coefficient thermique de toutes les réactions photochimiques dans lesquelles l'iode intervient comme substance photosensible, est égal à 4,4. Il n'y a pour nous aucun doute que la valeur du coefficient thermique n'est pas une caractéristique du composant photosensible, mais qu'il dépend des réactions secondaires consécutives à l'action de la lumière.

Dhar a déjà signalé la valeur très élevée du coefficient thermique de cette réaction. Dans un de ses premiers travaux, il a trouvé 3,4 (sans correction), en supposant la réaction unimoléculaire par rapport à l'iode, et dans son dernier mémoire 2,68, en admettant l'ordre $1/2$. Comme en lumière blanche, la réaction ne suit ni l'une, ni l'autre de ces deux lois, ces nombres ne peuvent être qu'approximatifs.

Activité des rayons de différentes longueurs d'onde. — Nous avons vu que tous les rayons du spectre lumineux sont actifs. Les résultats consignés dans le tableau VIII sont cependant insuffisants pour calculer de façon précise les activités relatives des différents rayons du spectre. Non seulement nos mesures n'ont pas été faites en lumière monochromatique, mais puisque la vitesse de la réaction est proportionnelle à la racine carrée de la concentration, quand l'absorption est faible, et inversement proportionnelle à cette racine, quand l'absorption est totale, les vitesses observées dans les deux cas ne sont pas directement comparables. Il semble toutefois qu'on puisse déduire des chiffres consignés dans le tableau VIII, que l'activité de la lumière, rapportée à la même quantité d'énergie absorbée décroît du violet jusqu'au jaune.

Il était particulièrement intéressant de chercher si le minimum de vitesse observé en lumière jaune tient à un minimum d'activité de ces rayons ou bien s'il est imputable au fait que le filtre jaune ne laisse passer qu'une faible quantité d'énergie. L'absorption étant très incomplète pour les rayons rouges ou jaunes (Tableau VI.I), on peut admettre que la vitesse de la réaction est, avec les unes et les autres, proportionnelle à la racine carrée de la quantité d'énergie absorbée. Les activités relatives de ces deux couleurs seraient donc en raison inverse des produits de la racine carrée de A E par le temps $t_{1/2}$ ou $t_{1/4}$ nécessaire pour que la réaction s'effectue jusqu'à la moitié ou jusqu'au quart. Or, d'après les résultats consignés dans le tableau VIII, on obtient les nombres suivants :

TABLEAU XVIII

	$t_{1/4}$	$t_{1/2}$	A. E	$\sqrt{A. E}$	$t_{1/4} \cdot \sqrt{A. E}$	$t_{1/2} \cdot \sqrt{A. E}$
Lumière rouge	46	104	493,9	22,2	1020	2308
Lumière jaune	77	180	173,06	13,1	1008	2358

Les rayons qui passent à travers le filtre rouge auraient donc sensiblement la même activité que la lumière jaune. Il est clair toutefois que cette conclusion devrait être contrôlée par des expériences faites en lumière monochromatique.

L'activité des rayons rouges mise en évidence par nos expériences et qui, à notre connaissance, n'avait jamais été observée dans une réaction où l'iode est l'agent photosensible est tout à fait inattendue puisque ces rayons, généralement peu actiniques, sont de tous ceux du spectre lumineux les moins absorbés par une solution aqueuse d'iode.

Nous avons déjà signalé que J. Perrin a calculé, d'après la valeur du coefficient thermique de la réaction obscure et en se basant sur sa théorie radiochimique, que l'action de l'iode sur l'oxalate doit être sensible aux rayons de longueur d'onde 860 μ , environ, correspondant au bord rouge extrême du spectre visible. Quoique nos expériences aient montré que les rayons rouges sont actifs, nous ne pouvons voir là une confirmation de la théorie radiochimique.

Il faut remarquer tout d'abord que l'activité photochimique appartient à tous les rayons du spectre visible. Le calcul de Perrin implique en outre que le coefficient thermique de la réaction photochimique est égal à l'unité ce qui est bien loin d'être le cas. Ce calcul enfin est basé sur la supposition que l'action des rayons actifs est proportionnelle à leur intensité, tandis que nous avons constaté qu'elle est proportionnelle à sa racine carrée.

Certaines de nos observations sont d'ailleurs difficilement conciliables avec la théorie radiochimique. Nous avons vu que notre réaction ne suit pas les mêmes lois à la lumière ou dans l'obscurité, ce qui semble indiquer un processus différent. On peut faire une autre objection. Dans les expériences dont les résultats sont consignés dans le tableau XIII et qui ont été effectuées en lumière rouge avec une lampe de 300 bougies et une solution d'iode 0,02- n comme filtre, la quantité d'iode transformée dans 10 cm^3 en 60 minutes est égale à 0,0097 millimol. Il est facile de calculer, connaissant le coefficient thermique, que la vitesse de la réaction obscure, dans la même solution, atteindrait cette valeur déjà à 55° degrés environ. Or, il est clair qu'à cette température, la densité des rayons rouges ou de plus petites longueurs d'onde est, dans le rayonnement noir, incomparablement plus faible que dans la solution éclairée par une lampe de 300 bougies à travers une solution d'iode 0,02- n d'un centimètre d'épaisseur. Nous ne croyons donc pas qu'il soit possible d'admettre que la réaction thermique soit provoquée par un rayonnement voisin du spectre visible.

On sait que de semblables objections ont été formulées déjà au sujet d'autres réactions.

Rendement photochimique. — Nous avons déjà fait remarquer que notre réaction ne suit pas la loi de l'équivalent photochimique d'Einstein. Le nombre des molécules d'iode transformées pour chaque quantum absorbé dépend des conditions expérimentales. Si les lois que nous avons établies restent valables en toutes circonstances, le rendement photochimique devrait varier depuis les valeurs les plus faibles aux plus élevées, quand on change les concentrations de l'iode, ou de l'oxalate, l'intensité lumineuse et la température. Il est clair que dans ces conditions le calcul du rendement photochimique n'a qu'un intérêt très relatif. Comme sa valeur a cependant, ainsi que nous l'avons vu, une certaine importance dans l'interprétation des lois observées, il n'est pas inutile de chercher au moins son ordre de grandeur, dans les conditions où nous avons opéré.

D'après les mesures de K. Angström⁽¹⁾, la quantité d'énergie lumineuse reçue sur une surface d'un cm² placée perpendiculairement à la direction des rayons incidents et à un mètre de distance d'une source égale à une bougie, est de 10 ergs environ par seconde. Avec notre lampe de 300 bougies, la quantité de lumière qui pénètre par cm² dans la cuve placée à 25 cm. de distance et à travers un écran contenant une solution d'alun d'un cm. d'épaisseur, qui retient la plus grande partie de l'infrarouge, est donc approximativement égale à :

$$\frac{300 \times 10}{(0,25)^2 \cdot 4,19 \cdot 10^7} = 0,0012 \text{ cal.-gr.}$$

Les mesures faites avec une pile thermoélectrique ont montré que la solution de sulfate de cuivre ammoniacal employée comme filtre laisse passer les 12,5 % de cette énergie, soit 0,00015 cal.-gr. par seconde. Notre cuve ayant une épaisseur de 2,5 cm., la quantité d'énergie reçue dans 10 cm³ en une heure est ainsi égale à :

$$0,00015 \times 4 \times 3600 = 2,16 \text{ cal.-gr.}$$

Le produit $N.h\nu$ du nombre d'Avogadro par le quantum correspondant à la raie bleue 486,1 $\mu\mu$ est égal à 60 000 cal.-gr. D'après la loi de l'équivalent photochimique, le nombre de molécules-grammes d'iode qui devraient se transformer par heure dans 10 cm³ de la solution serait donc :

$$2,16 : 60\,000 = 36 \cdot 10^{-6} \text{ mol.-gr.}$$

En réalité, dans les expériences effectuées dans ces conditions et dont les résultats sont consignés dans le tableau IXB, il s'est transformé, en moyenne dans 10 cm³ et par heure :

$$0,78 : (200 \times 1000) = 39 \cdot 10^{-7} \text{ mol.-gr.}$$

Le rendement photochimique brut est donc égal à :

$$39 \cdot 10^{-7} : 36 \cdot 10^{-6} = 0,11.$$

(1) Voir CHWOLSON, *Traité de physique*, t. II, p. 447.

Mais nous avons vu que l'énergie absorbée par les molécules I_2 est seule active. D'après Fedotieff, la constante K de l'équation :

$$(I_2)(IK) = K(I_3K)$$

est égale à 0,00175 à 40°. La concentration de l'iodure étant 0,05- n , on a approximativement :

$$I_2 : I_1 = 0,00175 : 0,050 = 0,035.$$

Le rendement rapporté à l'énergie absorbée par les molécules I_2 serait ainsi égal à :

$$1,1 : 0,035 = 3,2.$$

Quoique ce calcul ne soit qu'approximatif, il met hors de doute que le rendement photochimique, ainsi que nous l'avons admis dans nos considérations sur le mécanisme de la réaction, n'est pas très faible.

DEUXIEME PARTIE

Réaction du brome avec l'oxalate de potassium

Cette réaction a été étudiée d'une manière moins complète que la précédente. Cela tient en partie à ce que c'est par elle que nos recherches ont débuté et qu'elles étaient déjà très avancées quand nous nous sommes nettement rendu compte des particularités inattendues des deux réactions.

ÉTUDE DE LA RÉACTION DANS L'OBSCURITÉ

Les tableaux XIX et XX contiennent les résultats des expériences faites en vue de déterminer l'influence, sur la vitesse de réaction, des concentrations du brome, du bromure de potassium et de la température. Les titrages ont été faits avec une solution de thiosulfate 0,05- n et en prélevant pour chacun d'eux 5 cm³ de solution. Les concentrations de l'oxalate étant en grand excès, nous avons appliqué la formule de réactions unimoléculaires.

Le tableau XIX montre que la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle à la concentration du bromure. La faible diminution du coefficient k_1 de la vitesse, dans le cours d'une réaction, doit être attribuée à l'influence retardatrice du bromure qui se forme.

TABLEAU XIX

Solution : $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2 \cdot n$; Br . 0,05- n

Température : 0°

BrK- n			BrK . 0,5- n			BrK . 0,25- n		
Temps minutes	$(a - x)$	k_1	Temps minutes	$(a - x)$	k_1	Temps minutes	$(a - x)$	k_1
0	4,75	0,000916	0	4,66	0,00186	0	4,30	0,00393
275	3,69	0,000893	30	4,36	0,00190	30	3,82	0,00386
540	2,80	0,000918	90	3,91	0,00185	60	3,40	0,00382
735	2,30	0,000904	180	3,32	0,00189	120	2,70	0,00393
1170	1,57	0,000904	300	2,63	0,00181	180	2,13	0,00375
1440	1,23		480	1,94		240	1,70	
Moyenne.....		0,000907	Moyenne.....		0,00186	Moyenne.....		0,00385

$$\text{Rapports } \frac{0,00186}{0,000907} = 2,05 ; \quad \frac{0,00385}{0,00186} = 2,07 ; \quad \frac{0,00385}{0,000907} = 4,24.$$

TABLEAU XX

Solution : $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2 \cdot n$; BrK . n ; Br 0,05 . n

Température : 11,50°

Temps minutes	$(a - x)$	k_1
0	4,64	0,00739
10	4,31	0,00720
20	4,01	0,00706
40	3,48	0,00699
70	2,82	0,00709
100	2,28	
Moyenne.....		0,00711

TABLEAU XXI

Solution : $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ 0,1 . n ; BrK 0,1 . n ; Br 0,005 . n

Température : 15°

Temps minutes	$(a - x)$	$k_{ob.}$
0	8,95	0,0233
20	5,61	0,0234
40	3,51	0,0236
60	2,19	0,0233
80	1,36	
Moyenne.....		2,0234

Des deux valeurs 0,000907 et 0,00711 de la constante k_1 à 0° et à 11,5° on déduit, comme valeur du coefficient thermique :

$$k_{t+10} : k_t = 5,99.$$

Ce coefficient est donc comme dans la radiation d'iode, notablement supérieur aux valeurs qu'il prend ordinairement dans les réactions thermiques.

Dans le tableau XXI, nous donnons les résultats de mesures faites à 15°, en vue d'obtenir le coefficient de vitesse à cette température que nous aurons à utiliser dans l'étude de la réaction photochimique. Il faut remarquer qu'ici, le coefficient k_{ob} a été calculé avec les log. népériens.

ÉTUDE DE LA RÉACTION A LA LUMIÈRE

La plupart des mesures ont été faites avec une lampe de 4 500 bougies et à la température de 0°. Dans ces conditions, la vitesse de la réaction obscure peut être négligée, et sauf dans un seul cas où nous le mentionnerons, il n'en a pas été tenu compte dans les calculs.

Période d'induction. — Au début de nos recherches, nous avons constaté que la réaction présente une période d'induction pendant laquelle la vitesse n'est pas très supérieure à celle de la réaction obscure et après laquelle elle s'accélère assez brusquement. Les courbes numéros III, IV, V et VI de la figure 4 où les temps sont portés en abscisses et les quantités de brome présentes en ordonnées, donnent une idée du phénomène. Le fait que la durée de cette période croît avec la concentration de l'oxalate et diminue quand on augmente l'intensité lumineuse, indiquait qu'elle est imputable à une impureté contenue dans l'oxalate et qui est peu à peu détruite par l'action de la lumière. Une purification de l'oxalate, par cristallisations répétées, a effectivement supprimé la période d'induction.

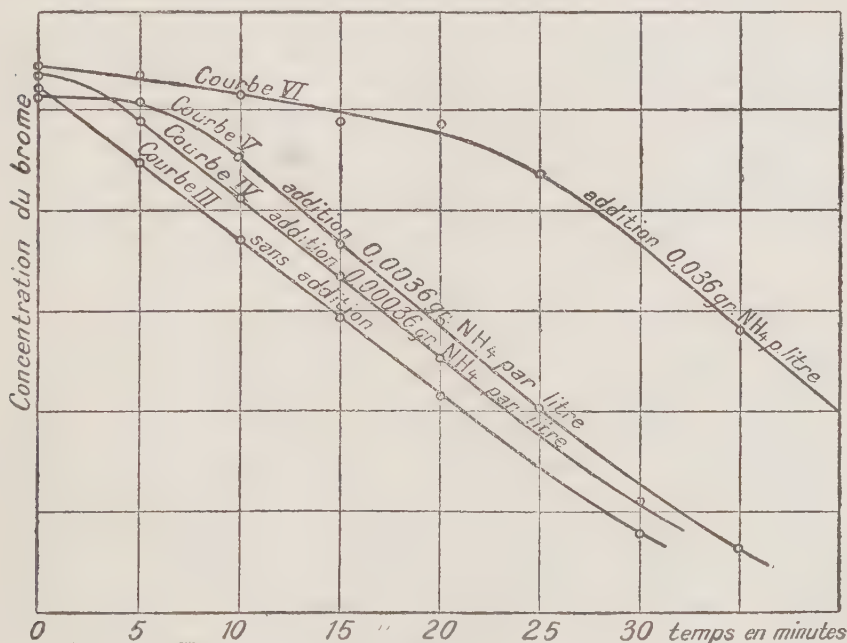


Fig. 4.

En vue de déterminer la nature de cette impureté, nous avons ajouté à la solution diverses substances : CO₂, IK, ClK, CO₃K₂, sel de fer, matières organiques, NH₃, BrNH₂. Certaines de ces substances telles que IK et ClK, ont produit un faible ra-

lentissement de la réaction, mais seul le bromure d'ammonium a donné une période d'induction semblable à celle qui avait été observée avec l'oxalate non purifié. Avec l'ammoniaque le phénomène est plus complexe. On observe, au début, même dans l'obscurité, une diminution rapide de la concentration du brome, puis un arrêt momentané de la réaction correspondant à la période d'induction. Ces faits s'expliquent aisément. Le brome réagit avec l'ammoniaque très rapidement, avec formation d'acide bromhydrique et par conséquent de bromure d'ammonium. Nous avons vérifié au moyen du réactif de Nessler que l'oxalate non purifié avec lequel nous avons effectué nos premières expériences contenait un peu d'ammoniaque.

Il est donc tout à fait certain que la période d'induction est due aux ions NH_4^+ . Nos expériences ont montré qu'elle est d'autant plus longue que la quantité de bromure d'ammonium ajoutée est plus grande. L'influence des ions NH_4^+ est sensible quand la solution n'en contient que 0,00036 gr. par litre. Des dosages au moyen de la méthode Kjeldahl ont permis de constater que la quantité d'ammoniaque diminue pendant la période d'induction et que celle-ci se termine dès que la totalité de l'ammoniaque a disparu.

Il est à remarquer que l'influence retardatrice des ions NH_4^+ ne s'observe que dans la réaction à la lumière. Dans l'obscurité l'action du brome sur l'oxalate n'est pas affectée par la présence de ces ions.

Nous avons constaté enfin que l'iodure d'ammonium ne retarde pas l'action de l'iode sur l'oxalate, ni dans l'obscurité, ni à la lumière, et des dosages, par la méthode de Kjeldahl, ont montré que les ions NH_4^+ ne sont pas détruits par l'action de l'iode à la lumière.

Détermination des régions spectrales actives. — Cette détermination a été faite comme dans le cas de la réaction avec l'iode et en utilisant les mêmes filtres. Les résultats sont donnés dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII

Lumière employée	Vitesse de la réaction
Lumière rouge	0,006
Lumière jaune	0,009
Lumière verte	0,065
Lumière bleue	0,091
Lumière violette	0,041
Obscurité	0,003

On voit que les rayons de courte longueur d'onde sont seuls actifs. La réaction est un peu plus rapide derrière les filtres rouge ou jaune que dans l'obscurité. Il est cependant vraisemblable que la différence ne résulte pas d'une action des rayons rouge ou jaune, mais qu'elle tient à l'imperfection des filtres.

Influence de la concentration du brome. — Dans le cas de la réaction avec l'iode, nous avons pu réaliser les deux cas extrêmes d'absorption totale ou de faible absorption avec la même solution, en faisant agir soit les rayons bleus, soit les rayons rouges. Cela n'est plus possible ici où seuls les rayons de courte

longueur d'onde ont une activité appréciable. Pour obtenir une absorption pratiquement totale, nous avons employé une solution d'une forte teneur en brome (0,05- n) et pour une faible absorption une concentration de brome dix fois moindre, soit 0,005- n .

TABLEAU XXIII

Solution : $C_2O_4K_2$. 0,1- n ; BrK. 0,1- n ; Br. 0,005- n

Eclairage : Lampe de 1500 bougies distante de 30 cm.

Température : 0°

Temps minutes	($a - x$)	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	k_1	$k_{1/2}$
0	9,22			
5	7,25	0,394	0,0380	0,137
10	6,64	0,322	0,0502	0,125
15	4,27	0,247	0,0556	0,123
20	3,10	0,234	0,0640	0,122
25	2,05	0,225	0,0827	0,131

Ainsi qu'on le voit dans le tableau XXIII, dans une solution diluée, la vitesse de la réaction va en décroissant et le coefficient k_1 des réactions unimoléculaires augmente, tandis que le coefficient $k_{1/2}$ des réactions semimoléculaires est constant (voir aussi tableaux XXVI-XXVIII). La réaction est donc d'ordre 1/2 par rapport au brome. Le cas est tout à fait analogue à celui de l'iode.

Dans les solutions concentrées (tableau XXIV), le rapport $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ reste sensiblement constant pendant la plus grande partie de la réaction.

TABLEAU XXIV

Solution : BrK. n ; Br. 0,05- n

Eclairage : Lampe de 1500 bougies distante de 30 cm.

Température : 0°

1. $C_2O_4K_2$. n			2. $C_2O_4K_2$. 0,5- n			3. $C_2O_4K_2$. 0,25- n		
Temps minutes	($a - x$)	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Temps minutes	($a - x$)	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Temps minutes	($a - x$)	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0	10,05		0	10,20		0	10,04	
5	8,55	0,300	10	8,72	0,148	20	8,66	0,0690
10	7,05	0,300	20	7,25	0,147	40	7,25	0,0705
15	5,59	0,292	30	5,76	0,149	60	5,88	0,0645
20	4,10	0,298	40	4,32	0,144	80	4,50	0,0690
35	2,68	0,284	50	2,95	0,137	100	3,30	0,0600
40	1,62	0,210	60	1,90	0,105	120	2,40	0,0450

TABLEAU XXV

Solution : $C_2O_4K_2 \cdot n$; $BrK \cdot n$; $Br \cdot 0,1 \cdot n$
 Eclairage : Lampe de 1500 bougies distante de 35 cm.
 Filtre : SO_4Cu ammoniacal
 Température : 0°

I			II		
Temps minutes	$(a - x)$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Temps minutes	$(a - x)$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0	8,38		0	8,38	
10	7,46	0,092	15	7,10	0,086
20	6,53	0,093	30	5,60	0,100
30	5,62	0,091	40	4,70	0,090
40	4,49	0,112	60	2,87	0,090
60	2,86	0,081	70	2,00	0,087

Il diminue ensuite, quand l'absorption cesse d'être pratiquement totale. Puisque les rayons très absorbés sont seuls actifs, il était à prévoir que ce résultat, d'abord obtenu en lumière blanche, serait le même en lumière bleue. C'est ce que l'expérience a confirmé (tableau XXV). L'écart que présente une des valeurs, dans chaque série, ne peut être attribué qu'à une erreur dans les mesures, toujours délicates avec le brome.

On voit qu'ici la réaction ne suit pas la même loi que celle de l'iode dans le cas d'une absorption totale.

Influence de la concentration de l'oxalate de potassium. — Pour déterminer cette influence, des mesures ont été faites avec trois solutions de même teneur en brome et bromure, mais contenant des quantités différentes d'oxalate. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XXIV. Si on ne considère, dans chaque série, que les quatre premières valeurs de $\Delta x : \Delta t$, l'absorption n'étant plus complète pour les dernières, on obtient les moyennes suivantes :

1. 0,298 2. 0,147 3. 0,0692

qui sont entre elles dans les mêmes rapports que les nombres 1, 0,49, 0,23, très voisins de 1, 0,5 et 0,25. La vitesse de la réaction est donc proportionnelle à la concentration de l'oxalate.

Influence de la concentration du bromure de potassium. — Des mesures ont été faites, pour déterminer cette influence avec trois solutions de même teneur en oxalate ainsi qu'en brome, mais contenant des quantités différentes de bromure. Les résultats consignés dans le tableau XXVI permettent de constater que le bromure n'a qu'une faible influence retardatrice.

TABLEAU XXVI

Solution : $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ 0,1-n ; Br 0,05-n
 Eclairage : Lampe de 1500 bougies distante de 30 cm.
 Température : 0°

1. BrK . 0,1-n			2. BrK . 0,05-n			3. BrK . 0,025-n		
Temps	(a — x)	$k_{1/2}$	Temps	a — x	$k_{1/2}$	Temps	(a — x)	$k_{1/2}$
0	9,22	0,137	0	8,90	0,154	0	9,08	0,166
5	7,25	0,125	5	6,75	0,140	5	6,67	0,154
10	6,64	0,125	10	5,05	0,138	10	4,80	0,152
15	4,27	0,128	15	3,62	0,145	15	2,38	0,153
20	3,10	0,131	20	2,37	0,151	20	2,16	0,168
25	2,05		25	1,35		25	1,06	
Moyenne . .		0,130	Moyenne . .		0,145	Moyenne . .		0,159

Influence de l'intensité lumineuse. — Le dispositif utilisé pour étudier cette influence était le même que dans les expériences avec l'iode. Les résultats obtenus dans le cas d'une faible absorption sont consignés dans le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII

Solution : $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ 0,1-n ; Br 0,1-n ; Br 0,005-n
 Eclairage : Lampe de 1500 bougies distante de 35 cm.
 Température : 0°

2 secteurs			4 secteurs			8 secteurs		
Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$	Temps minutes	(x — a)	$k_{1/2}$	Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$
0	9,33	0,0303	0	0,90	0,0472	0	9,92	0,0632
20	7,57	0,0286	10	7,64	0,0450	10	8,05	0,0666
40	6,18	0,0304	20	6,45	0,0492	20	6,25	0,0642
60	4,67	0,0307	30	5,26	0,0444	30	4,75	0,0634
80	3,54	0,0345	40	4,29	0,0472	40	3,47	0,0660
100	2,28		50	3,37	0,0478	50	2,35	0,0656
			60	2,55		60	1,45	
Moyenne . .		0,0309	Moyenne . .		0,0468	Moyenne . .		0,0648

Rapports : $\frac{648}{468} = 1,38$; $\frac{468}{309} = 1,51$; $\frac{648}{309} = 2,09$

On voit que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse comme dans le cas de l'iode. Des mesures faites avec une solution plus concentrée de brome (Br 0,05-n, $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ 0,1-n, BrK 0,1-n), donnant une absorption

pratiquement totale, ont conduit à la même conclusion comme le montrent les chiffres suivants qui résument les résultats.

Nombre des secteurs	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Rapports observés	Rapports théoriques
8	0,132	1,42 } 2,04 1,44 }	1,41 } 2,00 1,41 }
4	0,0927		
2	0,0648		

Détermination du coefficient thermique. — Pour déterminer ce coefficient des mesures ont été faites à 0° et à 15°. A cette dernière température, la vitesse de la réaction obscure ne peut plus être négligée. Ici nous en avons tenu compte aussi pour la réaction effectuée à 0°, quoique la correction soit faible. Les constantes $k_{1/2}$ qui figurent dans le tableau XXVIII ont donc été calculées en appliquant la formule complète donnée au sujet de la réaction avec l'iode (page 14).

Des deux constantes 0,0660 à 0° et 0,193 à 15°, on déduit comme coefficient thermique le nombre :

$$k_{t+10} : k_t = 2,04.$$

TABLEAU XXVIII

Solution : $C_2O_4K_2$. 0,1-n ; BrK. 0,1-n ; Br. 0,005-n
Eclairage : Lampe de 300 bougies distante de 20 cm.

Température 0°			Température 15°		
Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$	Temps minutes	(a — x)	$k_{1/2}$
0	8,46	0,0639	0	8,10	0,189
10	6,60	0,0653	5	4,95	0,194
20	4,95	0,0673	10	2,65	0,167
30	3,50	0,0678	15	1,12	
40	2,32	0,0660			
50	1,40				
Moyenne.....		0,0660	Moyenne.....		0,193

DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'action du brome sur l'oxalate suit, dans l'obscurité, les mêmes lois que celle de l'iode. Le fait que la vitesse est proportionnelle à la concentration du brome et inversement proportionnelle à celle du bromure, concorde avec les résultats obtenus par Roloff dans ses recherches sur l'action du brome avec l'acide oxalique. Il faut

en conclure que, semblablement à ce qui se passe avec l'iode, les molécules de brome sont seules actives, à l'exclusion des ions Br_3' et des molécules Br_3K .

Les mesures effectuées dans notre laboratoire par M. M. Borel ont montré que la constante d'équilibre entre le brome moléculaire, le bromure de potassium et le tri-bromure est égale à 0,593 à 0° et à 0,0664 à 25°. Les variations de cette constante n'interviennent donc que pour une faible part dans la valeur très élevée du coefficient thermique (5,99). Si cette influence était nulle, il serait égal à 5,72.

La réaction photochimique suit aussi, approximativement au moins, les mêmes lois que celle de l'iode. Dans le cas d'une faible absorption, la vitesse est ici de nouveau proportionnelle à la concentration de l'oxalate, à la racine carrée de l'intensité lumineuse et de la concentration du brome. L'interprétation que nous avons donnée pour la réaction avec l'iode est donc aussi applicable, dans ses grands traits, à celle du brome, et nous pouvons nous contenter de souligner les différences qui existent entre ces deux réactions.

La vitesse de l'action photochimique du brome, contrairement à ce qui se passe dans l'obscurité ou avec l'iode, n'est que peu affectée par un accroissement de la concentration du bromure, au moins quand il est en grand excès. Quand cette concentration est doublée, la vitesse ne diminue pas de moitié, mais seulement de 10 % environ.

La lumière n'active donc pas uniquement les molécules Br_2 , mais aussi les molécules Br_3K et les ions Br_3' . Il en résulte que les variations, avec la température, de la constante de dissociation de ces complexes sont à peu près sans influence sur la valeur du coefficient thermique de la réaction photochimique du brome. Ce coefficient (2,04), quoique inférieur à celui trouvé avec l'iode, est un des plus élevés qui aient été observés dans une réaction photochimique et il est aussi en contradiction avec la prétendue règle de Plotnikow, suivant laquelle il devrait être égal à 1,4.

Il faut mentionner que Roloff a aussi observé que dans l'action du brome sur l'acide oxalique, en présence de l'acide bromhydrique, la lumière active les Br_3' et les Br_3K , ainsi que les molécules Br_2 .

Dans ces expériences Roloff est arrivé à la conclusion que seuls les ions $\text{C}_2\text{O}_4''$ entrent directement en réaction à l'exclusion des molécules $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. S'il en était de même avec l'oxalate, la vitesse de la réaction croîtrait, en raison des variations du degré de dissociation, moins rapidement que la concentration de l'oxalate, ce qui n'est pas le cas (tableau XXIV). Les molécules neutres d'oxalate réagissent donc comme les anions. Il y a là, en apparence, une contradiction qui pourrait toutefois s'expliquer si, conformément aux conceptions de Hantzsch, la constitution de l'anion d'un acide faible correspond à celle des molécules des sels, mais non pas à celle des molécules de l'acide.

Il est surprenant que dans le cas de l'absorption totale, la vitesse de la réaction ne soit plus avec le brome, comme avec l'iode, d'ordre $-\frac{1}{2}$, mais d'ordre nul. De nouvelles expériences seront nécessaires pour en trouver la cause. Remarquons seulement que, dans nos expériences, l'absorption de la lumière bleue était beaucoup plus forte dans les solutions d'iode que dans celles de brome qui cessaient

déjà de produire une absorption pratiquement complète quand la réaction s'était effectuée jusqu'aux deux tiers environ.

La présence des ions NH_4^+ qui est sans influence sur la réaction avec l'iode retarde l'action photochimique du brome. Il ne s'agit pas là d'un simple phénomène de catalyse, puisque les ions NH_4^+ sont détruits. Cette destruction ne s'effectuant qu'à la lumière, il faut admettre qu'elle fait intervenir, comme la réaction avec l'oxalate, le brome atomique, suivant l'équation



Cette réaction faisant disparaître les atomes de brome, on conçoit qu'elle ait pour effet de couper les chaînes de réactions que l'on peut supposer avec le brome comme avec l'iode et ainsi de retarder l'oxydation de l'oxalate.

Tandis que l'action avec l'iode est accélérée par tous les rayons du spectre visible jusqu'au rouge, celle du brome est insensible aux rayons de plus courte longueur d'onde que le vert.

Il est possible que cette différence soit due simplement à la plus grande stabilité des molécules de brome. On ne connaît pas la chaleur de dissociation du brome ou de l'iode en solution ; à l'état dissous elle est, par molécule-gramme, de 56 000 cal.-gr. pour le brome et de 36 000 cal.-gr. pour l'iode. D'autre part, le produit $N \cdot h\nu$ est égal pour la raie C de Fraunhofer (lumière rouge) à 43 270 cal.-gr. et à 58 420 pour la raie F (lumière bleue). Le quantum de lumière bleue serait donc suffisant pour dissocier les molécules d'iode et de brome, tandis que celui de lumière rouge ne pourrait dissocier que les molécules d'iode.

RÉSUMÉ

Les réactions de l'iode et du brome avec l'oxalate de potassium ont été étudiées en solutions aqueuses, dans l'obscurité et spécialement à la lumière.

Réactions obscures. — La vitesse de ces réactions est proportionnelle à la concentration de l'oxalate et à celle de l'iode ou du brome et inversement proportionnelle à celle de l'iodure ou du bromure de potassium.

De cette influence de l'iodure ou du bromure, on peut conclure que les molécules I_2 ou Br_2 sont seules actives, à l'exclusion des complexes I_3' et I_3K ou Br_3' et Br_3K .

Le coefficient thermique ($k_{t+10} : k_t$) de la réaction avec l'iode est égal à 4,86, dans l'intervalle de 69°,5 à 78°. Ce résultat s'accorde avec ceux que Dhar a obtenus pour les températures comprises entre 25° et 60°.

Le coefficient thermique de la réaction avec le brome est égal à 5,99, pour l'intervalle de 0° à 11°,5

Les valeurs très élevées de ces coefficients, et spécialement celle du premier, tiennent pour une part à l'accroissement, avec la température, de la dissociation des complexes I_3' et Br_3' .

Réactions photochimiques. — La réaction de l'iode avec l'oxalate est accélérée par tous les rayons du spectre visible, du violet jusqu'au rouge. Ce résultat était inattendu puisque les rayons rouges généralement peu actiniques sont très peu absorbés.

La réaction ne suit pas la loi de Grotthus et représente un type qui n'avait pas été observé jusqu'ici.

Dans le cas d'une faible absorption de la lumière (rayons rouges), la vitesse de la réaction est :

- 1) Proportionnelle à la concentration de l'oxalate,
- 2) Proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'iode,
- 3) Inversement proportionnelle à la concentration de l'iodure,
- 4) Proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de la lumière incidente.

Dans le cas où l'absorption est pratiquement totale (lumière bleue), on retrouve les mêmes lois, à l'exception de la seconde.

La vitesse est alors proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la concentration de l'iode.

Contrairement à ce que Dhar a cru observer, la vitesse de la réaction en lumière blanche n'est pas d'ordre une demi par rapport à l'iode.

Une théorie a été développée, fondée sur l'hypothèse que la lumière n'active que les molécules d'iode I_2 et qu'elle a pour effet de les dissocier en atomes qui réagissent avec les molécules d'oxalate. Cette théorie rend compte de tous les faits observés.

Le coefficient thermique a une valeur exceptionnellement élevée pour une réaction photochimique, ce qui a déjà été signalé par Dhar. Pour l'intervalle entre 25° et 40° , il est égal à 3,18. Cette valeur tient pour une part à l'accroissement de la concentration de l'iode actif quand la température s'élève. Si on tient compte de ce facteur, elle se réduit à 2,90.

L'action du brome sur l'oxalate n'est sensible qu'aux rayons de plus courte longueur d'onde que le vert. Elle suit à peu près les mêmes lois que la réaction avec l'iode et la même théorie lui est applicable. Les principales différences sont les suivantes :

- 1) Dans le cas où l'absorption est pratiquement totale, la réaction n'est pas d'ordre $-\frac{1}{2}$ par rapport à l'iode, mais d'ordre nul.

De nouvelles expériences seront nécessaires pour préciser la cause de cette différence.

- 2) La vitesse de la réaction n'est que peu retardée par un accroissement de la concentration du bromure de potassium.

On peut en conclure que la lumière active non seulement les molécules Br_2 , mais aussi les Br_3' et les $Br_3'K$.

- 3) Si la solution contient des ions NH_4^+ , il se produit une période d'induction pendant laquelle ces ions sont détruits.

Le coefficient thermique a aussi une valeur très élevée 2,04, bien supérieure au nombre 1,4, qui selon Plotnikow caractérise les réactions dans lesquelles l'iode ou le brome interviennent comme substance photosensible.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris. -- 834.
